This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

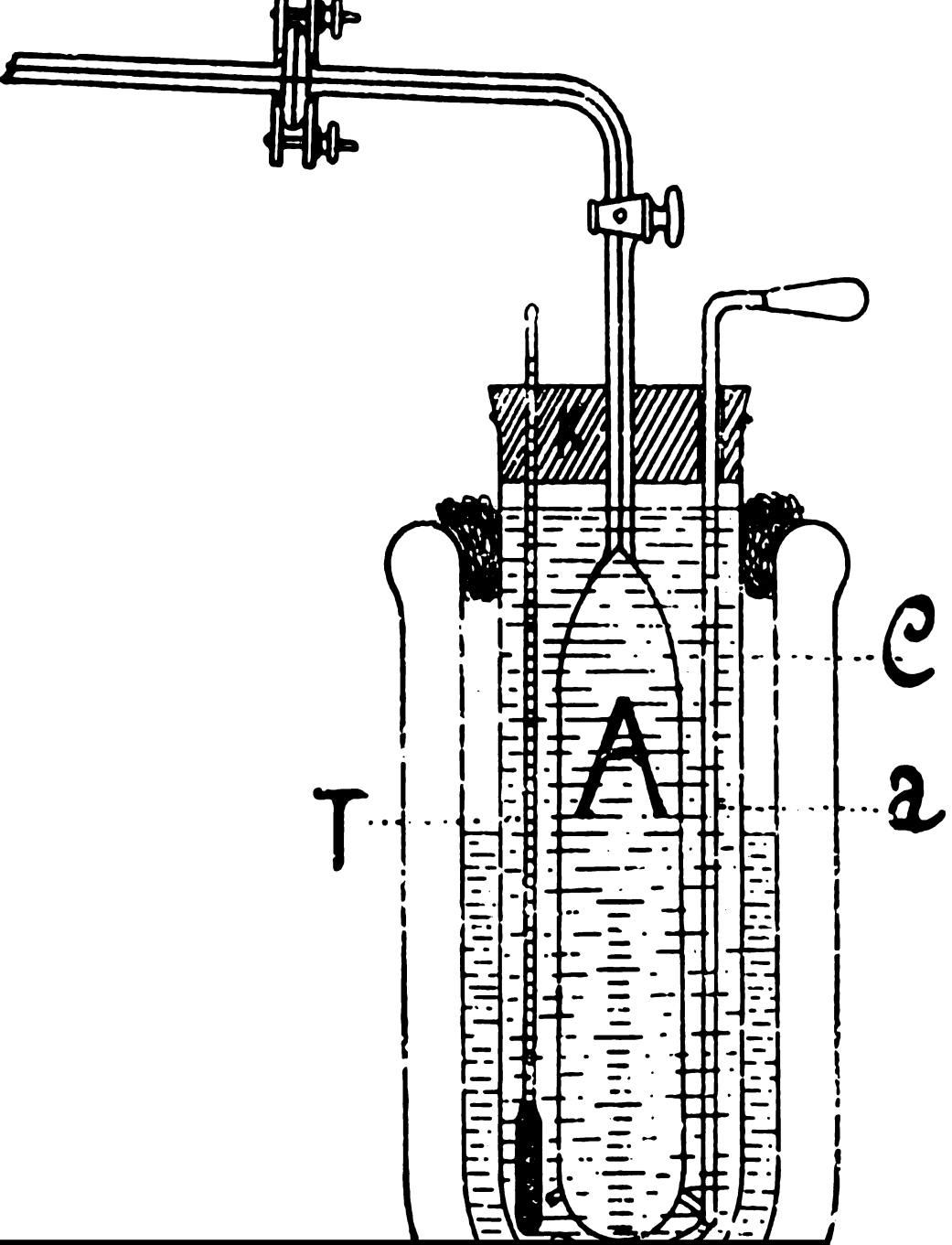
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique

Société de chimie physique

Digitized by Google

LIBRARY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
DAVIS

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

DE

CHIMIE PHYSIQUE

Electrochimie, Thermochimie, Radiochimie,

Mécanique chimique, Stoechiométrie

publié par M.

PHILIPPE-A. GUYE

Professeur de Chimie à l'Université de Genève

avec la collaboration de MM.

E.-H. Amagat (Paris). — S. Arrhenius (Stockholm). — D. Berthelot (Paris). — G. Bredig (Zurich). — J.-W. Brühl (Heidelberg). — C. Chabrié (Paris). — G. Ciamician (Bologne). — E.-J. Cohen (Utrecht). — J.-M. Crafts (Boston). — Mme M. Curie (Paris). — G. Darier (Genève). — P. Duhem (Bordeaux). — P. Dutoit (Lausanne). — J.-F. Eykman (Groningue). — F.-A.-J. FitzGerald (Niagara Falls). — P.-F. Frankland (Birmingham). — H. Goldschmidt (Christiania). — G. Gouy (Lyon). — A. De Gramont (Paris). — C.-E. Guillaume (Paris). — A. Guntz (Nancy). — C.-E. Guye (Genève). — A. Haller (Paris). — L. Henry (Louvain). — P. Héroult (Lapraz). — J.-H. van't Hoff (Berlin). — H.-C. Jones (Baltimore). — L. Kahlenberg (Madison). — H. Kamerlingh-Onnes (Leiden). — D. Konovaloff (St-Petersbourg). — J.-A. Le Bel (Paris). — H. Le Chatelier (Paris). — W. Louguinine (Moscou). — L. Maquenne (Paris). — E. Mathias (Toulouse). — A. Miolati (Turin). — E. Morley (Cleveland). — P.-Th. Muller (Nancy). — R. Nasini (Padoue). — W. Nernst (Berlin). — A.-A. Noyes (Boston). — W. Ostwald (Leipzig). — E. Paterno (Rome). — J. Perrin (Paris). — A. Piutti (Naples). — H. Poincaré (Paris). — W. Ramsay (Londres). — A. Reychler (Bruxelles). — Th.-W. Richards (Cambridge, Mass.). — W. Spring (Liège). — F. Swarts (Gand). — G. Urbain (Paris). — P. Vieille (Paris). — J.-D. van der Waals (Amsterdam). — A. Werner (Zurich). — S. Young (Dublin).

TOME IX. — 1911

Reprinted with the permission of the Société de Chimie Physique, Paris

JOHNSON REPRINT CORPORATION

111 Fifth Avenue

New York 3, New York

Johnson Reprint Company Limited

Berkeley Square House

London, W. 1.

LIBRARY

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

DAVIS

Digitized by Google

First reprinting, 1963, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Druck: Anton Hain K. G., Meisenheim/Glan

Digitized by Google

SUR LA TENSION SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS DE SELS DANS L'ALCOOL [1]

PAR M.

IVAR W. CEDERBERG.

I. — Introduction.

La détermination de la constante capillaire et de la tension superficielle des solutions a déjà souvent fait l'objet de recherches de la part de nombreux expérimentateurs. Citons, parmi les plus remarquables de ces travaux, ceux de J. Traube [2], de Quincke [3], de Volkmann [4], de Whatmough [5], qui ont mis en œuvre des méthodes différentes et obtenu, au point de vue théorique, d'importants résultats. Il nous paraît intéressant d'en présenter ici un bref résumé, spécialement en ce qui concerne les solutions salines, avant d'exposer le résultat de nos propres recherches.

Les premiers travaux sur les propriétés capillaires des solutions salines ont été effectués par Simon [6] qui a déterminé la constante capillaire de quelques solutions saturées de sels dans l'eau. Simon trouva qu'en général la tension superficielle des solutions possède une valeur supérieure à celle de l'eau pure.

[1] Traduit par M. Th. Renard sur le manuscrit allemand reçu le 26 août 1910. (R.).

[2] Berl. Ber., 17, 2294 (1884); Journ. Prakt. Chem., 31, 177 (1885) et 34, 292 et 515 (1886); Liebig's Ann., 265, 27 (1891).

[3] Ann. de Poggend., 160, 337 et 560 (1877).

[4] Wied. Ann., 17, 353 (1882).

[5] Z. f. phys. Chem., 39, 129 (1902).

[6] Ann. Chim. Phys., [3], 32, 5 (1851).

Digitized by Google

Ce résultat fut confirmé par des recherches ultérieures de Buliginsky[1] et d'autres savants. En outre, Buliginsky, pour deux des substances sur lesquelles il expérimenta, pour les solutions de nitrate de potassium et pour celles de chlorure d'ammonium, réussit à prouver la proportionnalité entre la concentration des solutions et l'augmentation de la tension superficielle de l'eau pure produite par l'addition du sel. Dans leurs remarquables travaux, Quincke[2] et Volkmann[3] ont montré que cette loi a une portée très générale. Mais, comme on constata à diverses reprises quelques anomalies, on ne considéra pas cette relation comme rigoureusement constante. En portant en abscisses les concentrations et en ordonnées les valeurs de la tension superficielle, on obtient une ligne presque droite, offrant une légère concavité tournée du côté de l'axe des concentrations. Les déviations se remarquent essentiellement dans le voisinage des très faibles concentrations ; ce fait a été constaté par Heydweiller[4]. Nous possédons maintenant toute une série de mesures de tensions superficielles se rapportant à des solutions de sels dans l'eau et effectuées d'après différentes méthodes[5].

Bien que les recherches concernant des mesures de tensions superficielles de solutions de sels dans d'autres dissolvants que dans l'eau présentent un réel intérêt, nous ne trouvons guère à citer qu'un petit nombre de mémoires. Il n'existe, à notre connaissance du moins, que les travaux de Quincke[6] et de J. Traube[7] sur la tension superficielle des solutions de sels dans l'alcool. Le premier de ces savants a effectué des expériences avec des solutions de chlorure de lithium et de chlorure de cal-

[1] Ann. de Poggend., 134, 440.
[2] *Loc. cit.*, p. 1.
[3] *Loc. cit.*, p. 1.
[4] Ber. deutsch. phys. Gesellschaft, 6, 245 (1908).
[5] On les trouvera réunies dans l'ouvrage de H. Freundlich, *Kapillarchemie*, p. 62 (1909).
[6] Ann. de Poggend., 160, 565 (1877).
[7] Journ. prakt. Chem., 31, 197 (1885).

Digitized by Google

cium dans l'alcool éthylique pur ; il a retrouvé les mêmes régularités que celles qui avaient été constatées dans le cas de ces sels en solutions aqueuses. Ainsi, en dissolvant les sels dans l'alcool pur, Quincke a noté que la tension superficielle s'élève et qu'il y a approximativement proportionnalité entre l'augmentation de la tension superficielle et la concentration de la solution. Par contre, les recherches effectuées par Traube concernent un certain nombre de solutions de différents sels dans de l'alcool méthylique et dans de l'alcool éthylique à 10 $^0/_0$ de concentration; elles méritent une mention spéciale, car elles fournissent des résultats qui paraissent en quelque sorte contredire ceux de Quincke. Ces solutions semblaient se comporter d'une façon toute différente des solutions aqueuses. Traube a constaté que des sels, comme par exemple le chlorure d'ammonium dissous dans l'alcool étendu, provoquaient un abaissement de la tension superficielle. En construisant la courbe de concentration pour la tension superficielle, on remarqua que la courbe s'incline en dessous de l'axe des concentrations et que la tension superficielle diminue avec l'augmentation de la concentration. De ces observations, Traube tira la conclusion qu'il y a probablement pour chaque sel, une certaine concentration de l'alcool, dont la tension superficielle n'augmente ni ne diminue lors de la dissolution de ce sel, conclusion qu'il parvint du reste à vérifier.

Avant de clore cet historique, nous ferons encore quelques remarques sur les expériences de Quincke auxquelles se relie le présent travail. Bien que l'on ne puisse avoir d'indication certaine sur l'exactitude des valeurs obtenues par Quincke, on reconnaît cependant facilement que les résultats de ces recherches ne doivent être considérés que comme des approximations. Ses mesures ont été effectuées selon deux méthodes essentiellement différentes : la méthode des ascensions capillaires et la méthode des bulles d'air plates. Bien que la méthode des ascensions capillaires soit excellente pour les solutions aqueuses, elle

Digitized by Google

doit recevoir quelques modifications si l'on veut opérer avec une certaine précision sur des liquides se vaporisant facilement.

Depuis les mesures de Quincke, effectuées en 1877, beaucoup de changements et d'améliorations ont été apportés à cette méthode, en particulier dans les travaux très importants et très complets de Volkmann[1]; ce savant a étudié pendant plusieurs années l'influence des erreurs inhérentes à la méthode; parmi les causes de ces erreurs d'expérience nous citerons les variations de la température et l'évaporation du liquide. Quincke n'a certainement pas pris en considération tous ces détails. La deuxième méthode est d'une application moins aisée pour des liquides alcooliques.

Si l'on ne peut également pas douter de l'exactitude de la loi de proportionnalité établie par Quincke dans les limites de concentrations qu'il a étudiées, il serait d'un égal intérêt d'en vérifier l'exactitude pour d'autres sels et particulièrement pour de petites concentrations. Dans ce but, nous avons effectué, par la méthode des ascensions capillaires, des mesures sur un certain nombre de solutions de sels inorganiques dans l'alcool éthylique pur.

Le présent travail a pour objet de déterminer si ces lois, valables pour des solutions aqueuses de sels, le sont également pour des solutions alcooliques. Les expériences de Traube, que nous avons relatées plus haut, ne permettent pas de tirer a priori cette conclusion.

II. — Partie expérimentale.

Nous avons employé le dispositif adopté par Volkmann. Un cylindre en verre d'environ 60 centimètres cubes de capacité est maintenu vertical par des vis calantes. Au-dessus de ce

[1] *Loc. cit.*, p. 1; en outre: Wied. Ann., 11, 177 (1880); 53, 633 et 664 (1894); 56, 457 (1895); 62, 507 (1897); 66, 194 (1898).

Digitized by Google

cylindre se trouve une aiguille d'acier maintenue également verticale par des vis. Au moyen d'un dispositif à ressort les tubes capillaires sont suspendus verticalement. La détermination de la hauteur d'ascension s'effectue de la façon suivante, au moyen du cathétomètre mis en station auprès de l'appareil. On plonge le tube capillaire dans le cylindre rempli jusqu'au bord du liquide à expérimenter. Après que l'équilibre de température s'est établi, on vise au cathétomètre la partie inférieure du ménisque dans le tube capillaire. Pour déterminer le niveau du liquide, on amène la pointe de l'aiguille d'acier en contact avec son image à la surface du liquide. On vise cette pointe au cathétomètre et la différence des deux hauteurs observées nous donne la hauteur d'ascension capillaire.

Une première cause d'erreur pouvait provenir du fait que le liquide considéré étant une solution alcoolique, sa tension superficielle augmentait peu à peu par suite de l'absorption de l'humidité de l'air ; mais nous nous sommes rendu compte que la durée d'une observation était trop courte pour que cette influence pût être prise en considération.

Nous avons voué une grande attention aux écarts de température. La température du liquide a été déterminée au moyen d'un thermomètre gradué en dixièmes de degrés ; un second thermomètre placé tout près du tube capillaire indiquait la température de l'air ambiant et, par conséquent, celle du ménisque dans le tube capillaire. Par un dispositif de chauffage électrique, que nous décrirons plus loin, nous pouvions facilement chauffer le liquide de telle façon que les deux thermomètres indiquaient la même température. Pour éliminer dans la mesure du possible les erreurs provenant de l'évaporation, nous avons dû prendre des précautions spéciales et adopter un dispositif qui nous permit de remplacer constamment l'alcool évaporé afin d'éviter tout changement de niveau. Dans ce but, un tube capillaire très mince, mis en communication avec un réservoir que l'on pouvait

Digitized by Google

placer à des hauteurs différentes, amenait constamment une nouvelle quantité d'alcool; on pouvait régler cette quantité de façon à compenser exactement celle qui se perdait par l'évaporation.

Il était en outre nécessaire de supprimer les variations de température produites par l'évaporation de la solution alcoolique; nous obtenions ce résultat par le dispositif de chauffage électrique mentionné plus haut. Il se compose d'un mince fil de platine enroulé en spirale au fond du cylindre de verre; on peut le chauffer au moyen d'une batterie d'accumulateurs. L'intensité de courant pouvait être réglée par un rhéostat de telle façon que la chaleur perdue pouvait être exactement remplacée. La température du liquide a donc été dans chaque expérience égale à la température de l'air ambiant; toutes les mesures ont été effectuées à la température de 17 à 20 degrés.

Les tubes capillaires que nous avons employés étaient en verre d'Iéna et avaient en moyenne un rayon de 0,6 à 0,7 mm. Dans les tubes de cette dimension, le mouvement de la colonne de liquide, par suite du faible frottement, est très grand; les mesures sont donc beaucoup plus sûres que dans des tubes étroits. Pour obtenir des mesures d'ascensions exactes, il était nécessaire que le tube fût complètement mouillé; dans ce but, tous les tubes ont été soigneusement nettoyés selon « le procédé du nettoyage humide. » Nous avons, tout d'abord, plongé les tubes dans l'acide nitrique concentré, puis fait passer, à l'intérieur, de l'eau distillée au moyen d'une trompe à eau. Après séchage obtenu par aspiration d'air filtré, nous avons plongé les tubes dans une éprouvette contenant la solution à étudier et nous les y avons laissés jusqu'au moment de leur emploi. On se rend facilement compte que les tubes sont complètement mouillés, en observant les oscillations de la colonne de liquide à l'intérieur du tube. Chaque tube portait à l'extérieur un petit trait à la lime, et nous avons toujours plongé les tubes de telle sorte que la ligne de contact coïncidât avec le trait. Après avoir observé

Digitized by Google

et mesuré la hauteur d'ascension, le tube était coupé à la place du trait, et le diamètre déterminé avec exactitude au moyen d'un microscope de Zeiss muni d'un micromètre oculaire. Les sections des tubes étaient presque exactement circulaires ; la différence entre le plus petit et le plus grand rayon a rarement dépassé 0,01 mm. Nous avons effectué six mesures sur chacune des deux moitiés du tube.

Les sels que nous avons employés pour la préparation des solutions provenaient de la maison C.-A.-F. Kahlbaum, à Berlin, et étaient parfaitement anhydres. Les solutions de différentes concentrations ont été établies de la façon suivante : dans un flacon jaugé de 100 centimètres cubes, nous avons dissous dans l'alcool une quantité pesée de sel jusqu'à ce que le volume de la solution atteigne 100 centimètres cubes à 15° C. Le poids spécifique des solutions et celui de l'alcool à la température des mesures d'ascension capillaire ont été déterminés au moyen d'un pycnomètre de Sprengel. Les sels que nous avons étudiés jusqu'à présent sont le NaI, le NaBr et le KCO_2CH_3, qui sont assez facilement solubles dans l'alcool éthylique pur.

III. — Résultats des expériences.

Nous avons consigné les résultats de nos recherches dans la table suivante, à laquelle nous ajoutons quelques remarques.

La concentration c indique les molécules-grammes par litre de solution ; r est la valeur moyenne du rayon et h la valeur moyenne de l'ascension capillaire ; ces valeurs sont exprimées en millimètres. Nous avons déduit de ces données la valeur de la constante de capillarité $a^2[mm^2]$ en nous servant de la formule obtenue par Volkmann :

$$a^2 = rh[1 + {}^1/_3\,({}^r/_h) - 0{,}1288\,({}^r/_h)^2]\ .$$

Digitized by Google

TABLEAU

Sels	c	s	r I	r II	r III	h I	h II	h III	a^2 [mm^2] I	a^2 [mm^2] II	a^2 [mm^2] III	a^2 [mm^2] valeur moyenne	σ [dynes/cm]	temp. t° C.
NaI	0,03352	$0,797_9$	0,567	0,648	0,648	$9,62_1$	$8,34_2$	$8,34_9$	5,56	5,54	5,55	$5,55_0$	**21,71**	18,80
»	0,06169	$0,802_2$	0,590	0,686	0,708	$9,24_0$	$7,90_4$	$7,58_6$	5,57	5,57	5,53	$5,55_7$	**21,86**	18,40
»	0,3859	$0,835_9$		0,666	0,716		$7,98_1$	$7,39_9$		5,46	5,46	$5,46_0$	**22,38**	17,70
»	0,9381	$0,897_6$	0,589	0,665	0,676	$8,64_9$	$7,66_1$	$7,46_5$	5,21	5,23	5,19	$5,21_0$	**22,93**	17,30
KCO_2CH_3	0,1258	$0,801_8$	0,598	0,608	0,668	$9,02_7$	$8,83_8$	$8,03_0$	5,52	5,49	5,51	$5,50_7$	**21,65**	19,80
»	0,3145	$0,813_8$	0,591	0,592	0,674	$9,04_3$	$9,02_4$	$7,90_8$	5,46	5,46	5,48	$5,46_7$	**21,81**	18,70
»	0,9435	$0,848_4$	0,611	0,687	0,707	$8,47_1$	$7,55_0$	$7,25_3$	5,30	5,34	5,29	$5,31_0$	**22,09**	18,40
»	1,2580	$0,866_0$	0,607	0,623	0,682	$8,43_6$	$8,25_3$	$7,45_5$	5,24	5,27	5,23	$5,24_7$	**22,28**	18,10
NaBr	0,01899	$0,794_0$	0,601		0,732	$9,00_3$		$7,33_1$	5,53		5,54	$5,53_5$	**21,55**	17,30
»	0,03895	$0,797_6$	0,631	0,639	0,705	$8,62_0$	$8,52_6$	$7,64_8$	5,57	5,58	5,55	$5,56_7$	**21,77**	17,20
»	0,07324	$0,800_2$	0,624	0,653	0,674	$8,72_7$	$8,35_3$	$8,11_5$	5,57	5,59	5,62	$5,59_3$	**21,94**	16,90
»	0,1199	$0,806_9$	0,570	0,607		$9,59_1$	$9,02_2$		5,57	5,60		$5,58_5$	**22,10**	17,00
C_2H_5OH		$0,790_7$	0,594	0,627	0,634	$9,04_2$	$8,52_9$	$8,41_3$	5,48	5,47	5,46	$5,47_0$	**21,21**	19,50

Digitized by Google

Nous avons ajouté encore la valeur moyenne de a^2 et la valeur correspondante de la tension superficielle σ en dynes par centimètres. Les indications de la température t sont données dans la dernière colonne; s est le poids spécifique des solutions à ces différentes températures.

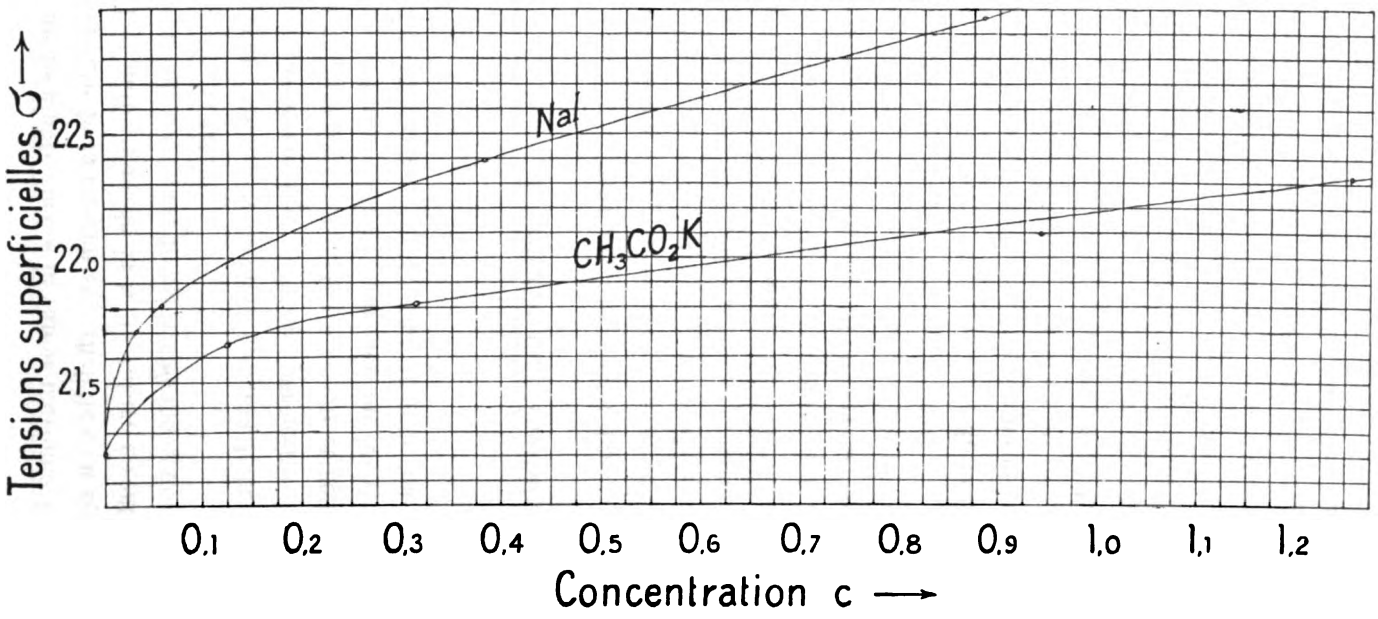
Nous avons procédé à quelques mesures de la tension superficielle de l'alcool employé, afin de permettre la comparaison entre les valeurs de l'alcool éthylique pur et celles données par nos solutions. Enfin il est à remarquer que les valeurs de σ, consignées dans le tableau, présentent surtout une précision relative.

IV. — Discussion des résultats.

Nous avons représenté graphiquement dans les figures 1 et 2 les résultats de nos expériences afin de permettre de mieux juger de la relation qui existe entre les valeurs de σ et la concentration des solutions étudiées. Dans la figure 1 on trouvera les courbes de σ-c pour les solutions d'iodure de sodium et d'acétate de potassium. A cause de la faible concentration des solutions de bromure de sodium, nous avons dû en reporter les résultats dans la figure 2. Dans cette même figure, nous avons introduit aux concentrations correspondantes les courbes se rapportant aux solutions d'iodure de sodium et d'acétate de potassium.

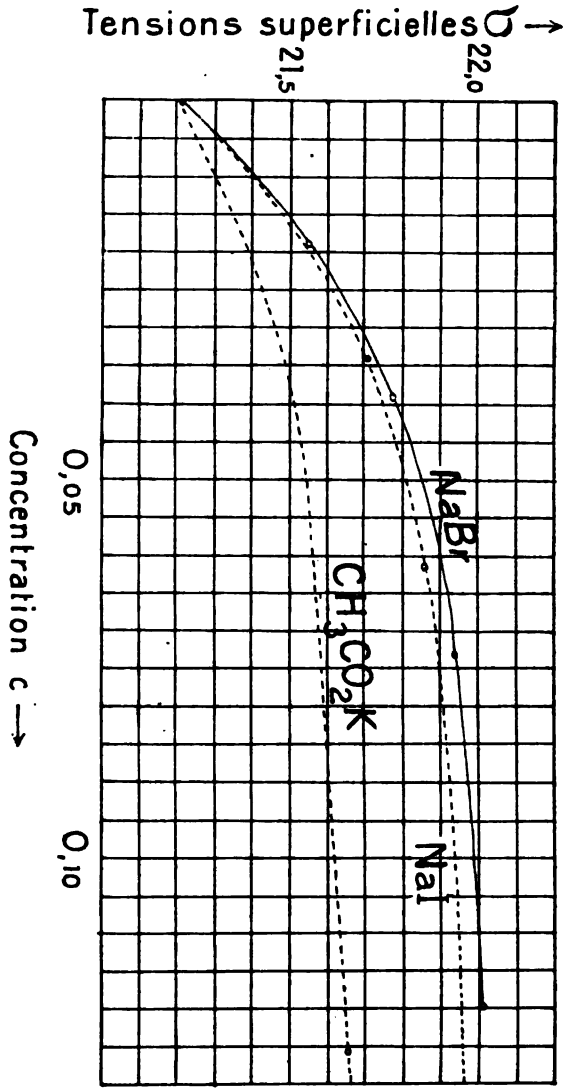
L'inspection des tableaux numériques permet de constater que les valeurs de σ des solutions étudiées sont toutes plus grandes que celle de l'alcool. Les sels augmentent donc la tension superficielle de l'alcool pur, et cette augmentation se produit graduellement avec l'augmentation de la concentration. Les courbes des figures 1 et 2 montent doucement au-dessus de l'axe des concentrations. A cet égard, nos résultats donc concordent bien avec ceux obtenus par Quincke. La valeur de σ pour l'alcool employé est de 21,21 dynes par centimètre. La valeur la plus forte de

Digitized by Google



Digitized by Google

nos solutions, celle de 22,93 dynes par centimètre correspond à une solution de 0,9381 molécule-gramme d'iodure de sodium par



litre. L'augmentation de la valeur de σ s'élève donc dans ce cas à 1,72 dyne par centimètre. A titre de comparaison, nous citerons le fait que Volkmann a trouvé qu'une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant 0,94 molécule-gramme par litre

Digitized by Google

possède une tension superficielle de 1,7 dyne par centimètre plus forte que celle de l'eau pure.

L'inspection de la figure 2 nous montre que les sels augmentent de façon différente la valeur de σ de l'alcool ; à cet égard, les sels que nous avons étudiés se placent dans l'ordre suivant : NaBr, NaI, KCO_2CH_3 ; ces sels se comportent d'ailleurs en solution aqueuse d'une façon absolument analogue. On remarquera également que les courbes de σ-c pour le bromure de sodium et l'iodure de sodium diffèrent très peu l'une de l'autre pour de faibles concentrations.

En considérant un peu plus attentivement les courbes des figures 1 et 2 on verra que, pour les fortes concentrations, elles ont une allure plus rectiligne, tandis que pour les faibles concentrations, les courbes affectent une forme concave par rapport à l'axe des concentrations. On ne peut donc pas calculer les valeurs de σ linéairement d'après la tension superficielle de l'alcool.

V. — Résumé.

1. La tension superficielle des solutions de sels dans l'alcool éthylique pur est plus grande que celle de l'alcool pur et augmente peu à peu avec l'augmentation de la concentration.

2. Pour les sels étudiés, NaBr, NaI, KCO_2CH_3, la relation entre la tension superficielle et la concentration ne peut se déduire au moyen d'une équation linéaire que pour de fortes concentrations (supérieures à 0,3 molécule-gramme environ par litre).

Les recherches dont nous venons d'exposer les résultats ont été effectuées au Laboratoire physico-chimique de l'Université de Stockholm, d'après les indications de M. le professeur H. von Euler. Nous saisissons cette occasion pour présenter à notre vénéré maître l'expression de notre gratitude pour l'intérêt qu'il nous a témoigné dans le courant de ce travail.

Stockholm, août 1910.

Digitized by Google

LA DENSITÉ ET L'INDICE DE RÉFRACTION DES SOLUTIONS. NOUVELLES CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS

PAR M.

F. SCHWERS.

(Suite et fin)[1].

II. ÉTUDE DES VARIATIONS DE CONTRACTION QU'ÉPROUVENT LES SOLUTIONS SOUS L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

L'idée de faire au sujet de l'indice de réfraction les recherches qui sont rapportées dans l'exposé qui précède m'avait été suggérée à la suite d'anomalies que j'avais constatées dans la densité de ces solutions.

J'avais observé en effet, que, en évaluant pour un mélange déterminé la contraction en $^0/_0$ du volume primitif et en étudiant les variations de cette contraction avec la température, les points obtenus par un relevé graphique pouvaient être réunis par une courbe assez remarquable. Cette courbe, généralement descendante dans sa première partie, se relève à partir d'une certaine température, pour redescendre ensuite après avoir formé une sorte de bosse. Ce phénomène se produit quelle que soit la concentration de la solution. Trois corps en solution aqueuse ont été étudiés à ce point de vue dans des notes antérieures: le glycol et la glycérine[2] ainsi que l'alcool éthylique[3].

[1] Voir la 1re partie, J. Ch. phys., t. 8, p. 630 (1910).
[2] Bull. Ac. Roy. Belg., 1908, 814.
[3] Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique, 1909, 261.

Digitized by Google

Dans le présent mémoire, les solutions aqueuses de 17 autres substances ont été étudiées sous ce rapport, et toutes m'ont révélé des phénomènes intéressants.

Dans ce qui suit, je rapporterai toutes les données d'expérience qui ont servi de base pour l'obtention des courbes de contraction (et d'après lesquelles j'ai interpolé les valeurs de C_v pour la détermination de A dans le chapitre précédent).

Toutes les déterminations de densité ont été faites au moyen d'un pycnomètre d'une capacité de 12 centimètres cubes environ. Une température bien homogène (à $^1/_{10}$ de degré près) était produite dans un thermostat décrit précédemment (Bull., loc. cit.).

Je débuterai par l'étude des mélanges d'acétone et d'eau, où ces anomalies sont particulièrement bien marquées.

Acétone + eau.

L'acétone employée (provenant de la combinaison bisulfitique) a les densités suivantes[1] : 0,81252 à 0°, 0,79514 à 18°,07, 0,77621 à 34°,5 et 0,76323 à 44°,7. Ces nombres concordent bien avec les données de Zander[2] : 0,8124 à 0°, 0,7919 à 19°,8, et 0,7488 à 56°,3.

Les solutions aqueuses d'acétone ont déjà été examinées par Drude[3] qui en a également déterminé les indices de réfraction, ainsi que par M. Krug et Mc. Elroy[4] et par Squibb[5], mais leurs essais n'embrassent pas des intervalles de température suffisants.

Un simple coup d'œil jeté sur les courbes (Planche I, fig. 1

[1] Sauf indication contraire, les densités sont rapportées à l'eau à 4° = 1. Toutes les pesées ont été ramenées au vide.

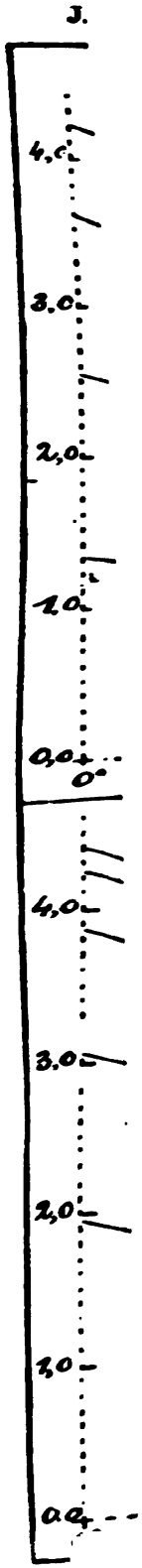
[2] Lieb. Ann., 56, 224.

[3] Z. f. phys. Chem., 23. 313 (1897).

[4] Z. f. anorg. Chem., 32, 105.

[5] Journ. of Americ. Chem. Soc., 17, 187.

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

et 2) montre — plus clairement encore que les données numériques — les variations de contraction avec la température. La courbe descend pour chaque solution depuis 0° jusqu'aux environs de 25°, présente un minimum à cette température, puis se

10 % ACÉTONE + 90 % EAU.

$t°$	$d_{t°/4°}$	d_v	$d_v : d$	C_v
0,0	0,99025	0,97733	0,98695	1,305
22,45	0,98431	0,97218	0,98768	1,232
34,6	0,97945	0,96713	0,98742	1,258
43,35	0,97526	0,96257	0,98699	1,301
54,35	0,96932	0,95618	0,98645	1,355
61,4	0,96511	0,95180	0,98621	1,379

20 % ACÉTONE + 80 % EAU.

0,0	0,98090	0,95579	0,97440	2,560
20,4	0,97176	0,94891	0,97652	2,348
34,6	0,96394	0,94138	0,97660	2,340
44,3	0,95809	0,93509	0,97600	2,400
54,55	0,95141	0,92790	0,97529	2,471
62,2	0,94592	0,92222	0,97495	2,505

30 % ACÉTONE + 70 % EAU.

0,0	0,97025	0,93518	0,96385	3,615
19,5	0,95832	0,92659	0,96689	3,311
34,15	0,94848	0,91728	0,96710	3,290
42,65	0,94230	0,91082	0,96659	3,341
54,15	0,93347	0,90161	0,96586	3,414
62,65	0,92643	0,89448	0,96552	3,448

40 % ACÉTONE + 60 % EAU.

0,0	0,95585	0,91544	0,95772	4,228
20,2	0,94054	0,90418	0,96135	3,865
34,2	0,92937	0,89412	0,96207	3,793
44,25	0,92105	0,88547	0,96137	3,863
62,35	0,90472	0,86897	0,96048	3,952

Digitized by Google

50 % ACÉTONE + 50 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
0,0	0,93816	0,89651	0,95560	4,440
23,8	0,91811	0,88074	0,95929	4,071
34,25	0,90871	0,87208	0,95969	4,031
44,55	0,89907	0,86228	0,95908	4,092
54,0	0,89014	0,85299	0,95826	4,174

60 % ACÉTONE + 40 % EAU.

0,0	0,91758	0,87835	0,95725	4,275
19,7	0,90012	0,86462	0,96056	3,944
34,2	0,88586	0,85118	0,96085	3,915
44,35	0,87574	0,84060	0,95988	4,012
54,55	0,86504	0,83002	0,95952	4,048

70 % ACÉTONE + 30 % EAU.

0,0	0,89581	0,86091	0,96104	3,896
21,55	0,87450	0,84356	0,96462	3,538
33,75	0,86208	0,83171	0,96477	3,523
43,8	0,85148	0,82085	0,96379	3,621
54,2	0,84020	0,80901	0,96287	3,713

80 % ACÉTONE + 20 % EAU.

0,0	0,87096	0,84415	0,96922	3,078
19,7	0,85071	0,82724	0,97242	2,758
34,35	0,83502	0,81201	0,97245	2,755
43,7	0,82466	0,80111	0,97144	2,856
54,25	0,81277	0,78871	0,97040	2,960

90 % ACÉTONE + 10 % EAU.

0,0	0,84467	0,82803	0,98030	1,970
20,9	0,82327	0,80904	0,98272	1,728
34,0	0,80880	0,79423	0,98198	1,802
43,8	0,79716	0,78219	0,98122	1,878

relève très fortement jusqu'aux environs de 50°. C'est dans cette zone de température que la contraction est maximale : la courbe commence déjà à s'aplatir et à redescendre vers l'axe des abscisses à mesure qu'on se rapproche du point d'ébullition du mélange.

Digitized by Google

Il est malaisé de poursuivre les expériences à une température plus voisine du point d'ébullition, à cause de la mobilité de l'acétone qui rend difficiles les déterminations exactes au voisinage de l'état de vapeur.

Je tiens à insister dès le début sur une remarque déjà faite à propos des mélanges étudiés précédemment : c'est que l'*amplitude du relèvement de la courbe n'est pas une fonction de la concentration ;* elle est tout aussi marquée pour les solutions diluées et *n'est nullement en rapport avec la grandeur absolue de la contraction.*

Si l'on se reporte aux expériences relatives à l'indice de réfraction (p. 28), on peut établir une courbe analogue pour les *contractions* que subit cette grandeur (Planche IV, fig. 26 et 27) : cette courbe a tout à fait la même allure que celle des contractions de volume, c'est-à-dire que *les changements d'indice de réfraction des solutions suivent dans leurs moindres détails les changements de volume,* fait qui se trouvait déjà mis en évidence dans le chapitre précédent par la constance du rapport A. La seule différence consiste en ce que la courbe de contraction de l'indice de réfraction descend un peu plus vite vers l'axe des abscisses : autrement dit, que le rapport A augmente légèrement avec la température.

Il résulte de ce qui précède que le phénomène remarquable observé pour les courbes de contraction de volume se reproduit exactement pour les courbes de contraction de l'indice de réfraction.

Mais cette constatation, malgré son intérêt et les résultats auxquels elle a conduit, ne nous apprend pour l'instant rien de nouveau au sujet de *la nature* du phénomène. On peut même dire qu'au point de vue de la recherche des courbes de contraction et de leurs variations avec la température, la détermination de la densité donnera plus facilement de bons renseignements que la détermination de l'indice de réfraction. Indé-

Digitized by Google

pendamment du fait que la densité se mesure plus aisément et plus exactement que l'indice de réfraction (surtout aux températures un peu élevées pour lesquelles se produit le relèvement de la courbe), il ne faut pas perdre de vue que la *grandeur absolue* de la contraction reste toujours notablement inférieure à la grandeur correspondante pour la densité; dans le cas qui nous occupe pour l'instant — mélanges d'acétone et d'eau —, elle est 3,5 fois moindre. Encore convient-il de remarquer que cet exemple est pourtant particulièrement favorable aux observations, vu l'amplitude des plis dans les courbes de contraction.

Ces remarques faites, je reprends l'exposé des expériences relatives aux courbes de contraction de volume pour les autres mélanges aqueux que j'ai examinés.

Diéthylcétone (propione) + eau.

La densité de la propione pure (Ebull. 103°) est: 0,82308 à 12°,4, 0,80176 à 34°,2, 0,78348 à 52°,5 et 0,76030 à 74°,3.

Parmi d'autres déterminations de densité, citons celles de Chancel[1] qui donne 0,8335 à 0°, de Gartenmeister[2] qui donne 0,8141 à 20°/4°, de Eykman[3] qui indique 0,8178 à 15°7/4° et de Thorpe[4] qui a étudié la dilatation de la propione.

2,1684 % PROPIONE + 97,8316 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
18,8	0,99582	0,99371	0,99787	0,213
33,2	0,99166	0,98964	0,99797	0,203
52,6	0,98364	0,98143	0,99775	0,225
61,35	0,97887	0,97648	0,99755	0,245
71,5	0,97352	0,97116	0,99758	0,242

[1] Comptes rendus, 99, 1055.
[2] Z. f. phys. Chem., 6, 532.
[3] Recueil des trav. chim. des Pays-Bas, t. 12.
[4] Journ. of the Chem. Soc. Trans., 1893, 285.

Digitized by Google

4,8043 % PROPIONE + 95,1957 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
10,2	0,99439	0,98967	0,99526	0,474
19,4	0,99228	0,98779	0,99547	0,453
33,4	0,98772	0,98341	0,99563	0,437
54,15	0,97826	0,97389	0,99553	0,447

La solubilité mutuelle de ces deux corps n'étant pas très forte, on est obligé de s'en tenir à des solutions très diluées. On constatera par une simple inspection de la courbe qu'une solution ne renfermant que 2,1684 % de propione donne lieu à un minimum de contraction à 30°, puis à un relèvement nettement accusé de la courbe qui atteint son maximum à 65°. Malgré la petitesse de la contraction (0,2 %), l'allure de la courbe (planche I, fig. 3) est très caractéristique et se rapproche de celle des mélanges d'eau et d'acétone, sauf que l'arc de la courbe se trouve à une température plus élevée. Le point d'ébullition de la propione est du reste plus élevé que celui de l'acétone (56°,3) : cette remarque vient corroborer un fait semblable que j'ai signalé à l'occasion de l'étude des mélanges d'eau et de glycérine qui présentent leur maximum de contraction à une température dépassant celle du maximum pour les mélanges de glycol et d'eau.

Quand l'eau renferme de la propione à une teneur n'atteignant pas 5 %, on ne peut déjà plus poursuivre les essais à une température suffisamment élevée : en effet, la solution à 4,8043 %, parfaitement limpide et homogène à la température du laboratoire, se trouble déjà vers 35°, la solubilité mutuelle diminuant avec la température ; aussi le dernier essai n'est-il qu'approximatif. Mais on pressent parfaitement bien que l'allure de la courbe continuerait à ressembler à celle du mélange à 2,1684 %.

On voit par là que, tant qu'on s'en tient à la zone de miscibilité parfaite, l'étude des mélanges à solubilité mutuelle limitée peut se faire aussi bien que celle des mélanges infiniment solu-

Digitized by Google

bles. Les particularités relatives à la solubilité mutuelle de deux corps (notamment ses variations avec la température), n'ont donc pas d'influence directe sur les changements moléculaires intimes produits par suite du mélange et qui sont mis en évidence par le tracé des courbes de contraction.

Alcool isoamylique + eau.

Les déterminations faites sur l'alcool pur ont donné les résultats suivants: 0,81585 à 12°,3, 0,79981 à 34°,0, 0,78365 à 54°,0 et 0,76722 à 74°,7.

Parmi les nombreuses déterminations faites par d'autres auteurs, je retiendrai celles de Ramsay et Shields[1] qui embrassent des limites de température assez étendues: 0,8119 à 16°,4, 0,7891 à 46°,3, 0,7632 à 78°,3 et 0,7106 à 132°,2.

94,3266 % ALCOOL ISOAMYLIQUE + 5,6734 % EAU.

$t°$	d $t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
8,3	0,82961	0,82731	0,99723	0,277
33,9	0,81019	0,80887	0,99837	0,163
53,55	0,79395	0,79325	0,99912	0,088
63,0	0,78626	0,78577	0,99938	0,062
74,5	0,77700	0,77677	0,99970	0,030

3,0111 % ALCOOL ISOAMYLIQUE + 96,9889 % EAU.

10,1	0,99537	0,99304	0,99766	0,234
25,4	0,99200	0,98996	0,99795	0.205

Un seul mélange aqueux de cet alcool a pu être examiné complètement: il renfermait 94,3266 % d'alcool. Il se comporte d'une façon absolument analogue à l'alcool éthylique (planche I, fig. 4): la contraction diminue avec l'élévation de température, en présentant un très léger relèvement aux environs de 70°. On peut donc être en droit de généraliser et de dire que pour tous

[1] Zeitschr. f. phys. Chem., 12, 468.

Digitized by Google

les monols les irrégularités dans l'allure de la contraction sont de très faible amplitude.

Un autre fait qui mérite d'être signalé ici, est que, en continuant la courbe, on voit qu'elle atteindrait l'axe des abscisses à 80°, c'est-à-dire à une température notablement inférieure au point d'ébullition du mélange : à partir de cette température, elle devient négative et il y a dilatation. On verra plus loin d'autres exemples d'un fait analogue. Ce ne serait du reste qu'accidentellement que la courbe pourrait atteindre l'axe des abscisses précisément au point d'ébullition : généralement il y a encore une contraction de volume notable à cette température et il est bien certain que les changements de volume continuent à exister jusqu'à un certain point à l'état de vapeur. Un phénomène analogue se produit pour les chaleurs de mélange de deux corps : à la température d'ébullition de la solution, la chaleur de mélange n'est que fortuitement égale à 0, en général il y a absorption ou dégagement de calories. J'ai déjà attiré l'attention sur ce fait dans mon travail sur le glycol.

Une solution diluée d'alcool isoamylique n'a pu être examinée qu'à 2 températures, le mélange se séparant déjà en 2 couches à 25°. Depuis 10° jusqu'à 25° on constate une diminution de la contraction, contrairement à ce qui se passe pour les solutions diluées (ayant moins de 16 $^0/_0$) d'alcool éthylique et d'eau. Cette particularité semble donc être propre à ce dernier alcool.

Formiate d'éthyle + eau.

La densité du formiate d'éthyle pur qui a servi à l'obtention des solutions est : 0,92286 à 10°,3 et 0,89289 à 34°,2. D'après Perkin[1] elle est 0,92973 à 15°/15° et 0,91863 à 25°/25°, d'après Young et Thomas[2] elle est 0,94802 à 0°, d'après Thorpe

[1] Journ. of the Chem. Soc., Trans., 1884, 489.
[2] Journ. of the Chem. Soc., Trans., 1893, 1193.

Digitized by Google

et Rodger[1] elle est 0,9480 à 0°/4° et d'après Landolt et Jahn[2] 0,93053 à 8°,1/4°.

5,1505 % FORMIATE D'ÉTHYLE + 94,8495 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
15,3	1,00018	0,99540	0,99432	0,568
34,3	0,99441	0,98862	0,99418	0,582
42,55	0,99100	0,98513	0,99408	0,592

9,0675 % FORMIATE D'ÉTHYLE + 90,9325 % EAU.

11,8	1,00232	0,99189	0,98959	1,041
26,1	0,99799	0,98753	0,98952	1,048
34,5	0,99466	0,98417	0,98945	1,055
44,15	0,99002	0,97960	0,98947	1,053

94,7197 % FORMIATE D'ÉTHYLE + 5,2803 % EAU.

10,2	0,93109	0,92737	0,99533	0,467
27,1	0,91136	0,90634	0,99449	0,551
33,5	0,90371	0,89855	0,99428	0,572

Les deux mélanges étudiés en solutions diluées montrent peu de changements de contraction endéans les limites de température entre lesquelles ils ont pu être soumis à l'examen. Vers 40°, on voit l'indication d'une bosse avec diminution subséquente (Planche I, fig. 5), mais les variations observées sont très faibles, alors qu'au contraire la contraction observée est très forte (plus de 1 % du volume pour une solution à 9 % seulement).

Le mélange à 94,7197 % donne lieu à une contraction de volume augmentant notablement avec la température. Il est vraisemblable que dans son prolongement la courbe redescendrait de nouveau vers l'axe des abscisses; mais les expériences deviennent trop difficiles à une température aussi rapprochée du point d'ébullition.

[1] Philosophical Magazine, 1897 A, 73.
[2] Z. f. phys. Chem., 10, 315.

Digitized by Google

Acétate de méthyle + eau.

Mon produit pur avait pour densité 0,90162 à 17°,75/4° et 0,88202 à 33°,9/4°. Comme je l'ai déjà dit à propos de l'indice de réfraction, il doit encore renfermer de l'alcool méthylique. Tous les autres auteurs donnent en effet des nombres plus élevés pour la densité. Perkin donne 0,93912 à 15°/15° et 0,92788 à 25°/25°; Thorpe et Rodger donnent 0,95932 à 0°/4°; Young et Thomas donnent 0,95937 à 0°; enfin Landolt et Jahn donnent 0,95448 à 0°/4°.

95 % ACÉTATE DE MÉTHYLE + 5 % EAU.

$t°$	d $t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
18,9	0,90937	0,90468	0,99445	0,555
33,55	0,89225	0,88745	0,99462	0,538
42,8	0,88122	0,87656	0,99471	0,529

90 % ACÉTATE DE MÉTHYLE + 10 % EAU.

16,55	0,92201	0,91182	0,98895	1,105
33,4	0,90267	0,89267	0,98892	1,108
44,05	0,89024	0,88049	0,98905	1,095

85 % ACÉTATE DE MÉTHYLE + 15 % EAU.

19,85	0,92697	0,91269	0,98460	1,540
33,25	0,91188	0,89793	0,98474	1,526
44,20	0,89936	0,88580	0,98492	1,508

10 % ACÉTATE DE MÉTHYLE + 90 % EAU.

18,85	0,99732	0,98772	0,99037	0,963
33,2	0,99187	0,98233	0,99038	0,962
43,55	0,98705	0,97742	0,99025	0,975
54,25	0,98134	0,97158	0,99004	0,996
63,2	0,97574	0,96628	0,99028	0,972

Digitized by Google

5 % ACÉTATE DE MÉTHYLE + 95 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
16,8	0,99848	0,99376	0,99527	0,473
33,1	0,99349	0,98881	0,99528	0,472
42,25	0,98973	0,98493	0,99515	0,485
52,5	0,98489	0,98002	0,99505	0,495
62,05	0,97960	0,97488	0,99518	0,482

Le minimum de contraction (planche I, fig. 6) se trouve à 25° et le maximum à 55°. La chose est particulièrement accusée pour les solutions diluées, et l'est beaucoup moins pour les solutions concentrées, dont le maximum de contraction paraît du reste se trouver à une température inférieure, vers 40°.

Il est vraisemblable qu'en travaillant avec un produit plus pur, on obtiendrait quelques modifications de détail dans les courbes de contraction, notamment en ce qui concerne les solutions concentrées, qui sont évidemment les plus atteintes par la présence d'impuretés. Mais je crois que l'allure générale des courbes resterait la même, en particulier pour les solutions diluées qui se comportent d'une façon analogue aux autres éthers.

Acétate d'éthyle + eau.

La densité de l'acétate d'éthyle pur qui a servi à ces essais est de 0,89448 à 14°,1, 0,87073 à 34°,6 et 0,84946 à 52°,2. Selon Thorpe et Rodger, elle est de 0,92436 à 0°/4° et selon Landolt et Jahn 0,92496 à 0°/4°.

96,553 % ACÉTATE D'ÉTHYLE + 3,447 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
17,8	0,89691	0,89358	0,99628	0,372
33,6	0,87874	0,87563	0,99647	0,353
53,0	0,85542	0,85260	0,99670	0,330

Digitized by Google

7,6159 % ACÉTATE D'ÉTHYLE + 92,3841 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
15,8	0,99738	0,99004	0,99264	0,736
33,1	0,99166	0,98431	0,99258	0,742
53,3	0,98190	0,97451	0,99247	0,753
63,2	0,97582	0,96885	0,99286	0,714

3,9118 % ACÉTATE D'ÉTHYLE + 96,0882 % EAU.

17,7	0,99765	0,99399	0,99633	0,367
33,3	0,99310	0,98932	0,99619	0,381
52,9	0,98454	0,98057	0,99597	0,403
62,1	0,97945	0,97569	0,99616	0,384

Les courbes obtenues (Planche I, fig. 7) marquent une grande analogie avec celles des solutions d'acétate de méthyle dans l'eau. On remarque notamment que l'allure générale pour la solution concentrée est une courbe descendante, alors qu'elle est plutôt ascendante pour les solutions diluées. Dans le cas de l'acétate d'éthyle, où on a affaire à un produit très pur, on constate que le maximum de contraction obtenu pour les 3 solutions est assez fixe et se trouve environ vers 52°. Ici encore, ce sont les solutions diluées qui marquent avec le plus de netteté le maximum de contraction.

Oxalate d'éthyle + eau.

Ce corps s'obtient assez facilement à l'état de pureté; j'ai trouvé pour sa densité : 1,08621 à 13°,45, 1,06270 à 33°,6, 1,03936 à 53°,45, 1,01269 à 75°,75 et 0,98829 à 95°,65.

1,8378 % OXALATE D'ÉTHYLE + 98,1622 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
18,35	1,00236	0,99998	0,99763	0,237
33,3	0,99820	0,99593	0,99772	0,228
53,83	0,98965	0,98728	0,99760	0,240
61,55	0,98595	0,98340	0,99741	0,259
74,80	0,97843	0,97579	0,99730	0,270

Digitized by Google

4,5679 % OXALATE D'ÉTHYLE + 95,4321 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
17,2	1,00663	1,00221	0,99561	0,439
32,4	1,00224	0,99805	0,99582	0,418
52,4	0,99378	0,98937	0,99556	0,444
61,35	0,98932	0,98474	0,99533	0,467
74,0	0,98193	0,97730	0,99528	0,472

La courbe de contraction des 2 solutions diluées que j'ai examinées (Planche I, fig. 8) présente un minimum aux environs de 35° et un maximum très accusé vers 70°. L'allure générale de la contraction est la même que celle des solutions des éthers examinés précédemment ; seulement le maximum se trouve à une température plus élevée, ce qui n'est pas fait pour nous étonner, vu que l'oxalate d'éthyle bout à 186° seulement.

Éther éthylique + eau.

La densité de l'éther anhydre, distillé sur du sodium est : 0,71985 à 14°,6 et 0,70452 à 27°,4.

99,1098 % ÉTHER + 0,8902 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
11,4	0,72761	0,72595	0,99772	0,228
16,9	0,72066	0,71897	0,99765	0,235
25,6	0,71023	0,70852	0,99759	0,241

4,945 % ÉTHER + 95,055 % EAU.

15.40	0,98958	0,98001	0,99032	0,968
28,90	0,98582	0,97604	0,99008	0,992

3,3618 % ÉTHER + 96,6382 % EAU.

11,25	0,99352	0,98699	0,99342	0,658
18,20	0,99227	0,98553	0,99329	0,671
19,6	0,99192	0,98514	0,99317	0,683
25,1	0,99056	0,98694	0,99307	0,693

Digitized by Google

Dans le cas de l'éther, les courbes sont assez difficiles à tracer, parce que l'on ne peut opérer que sur des limites très restreintes de température. On constate néanmoins pour tous les mélanges une augmentation de la contraction avec la température, c'est-à-dire que l'on tend vers un maximum de contraction qui se trouve à une température plus voisine du point d'ébullition de chaque mélange; cette température est dans ce cas particulièrement difficile à atteindre, vu que l'un des constituants — l'éther — possède une tension de vapeur très considérable et est d'une grande mobilité.

Méthylal + eau.

Le méthylal pur (Ebull. 42°) a pour densité 0,89496 à 12°,4 et 0,87729 à 25°,8. D'après Bruehl[1], elle ne serait que de 0,8604 à 20°/4°.

10,1435 % MÉTHYLAL + 89,8565 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
17,5	0,99747	0,98631	0,98881	1,119
27,4	0,99412	0,98268	0,98849	1,151
33,0	0,99186	0,98029	0,98834	1,166

19,9912 % MÉTHYLAL + 80,0088 % EAU.

12,1	0,99832	0,97682	0,97846	2,154
22,4	0,99362	0,97183	0,97806	2,194

30,0245 % MÉTHYLAL + 69,9755 % EAU.

19,9	0,99046	0,96131	0,97057	2,943
25,7	0,98675	0,95760	0,97026	2,974

Les solutions ont été examinées immédiatement après avoir été préparées. Comme pour l'éther éthylique, on doit se borner

[1] Berliner Berichte, 30, 159.

Digitized by Google

à des observations endéans des limites de température fort restreintes.

Bien que les mesures soient un peu facilitées par suite de la grandeur de la contraction du volume, on peut seulement constater que l'élévation de température provoque une augmentation de cette contraction, mais sans pouvoir préciser la position de son maximum.

Diacétine éthylénique + eau.

La densité de la diacétine pure est : 1,10885 à 14°,1, 1,08807 à 34°,3, 1,06538 à 54°,5, 1,04426 à 73°,7. Sa solubilité dans l'eau n'est pas infinie, mais elle est suffisamment considérable pour permettre de faire de bonnes expériences.

Les courbes des variations de la contraction avec la température (Planche III, fig. 20) présentent une particularité de plus que celles des systèmes étudiés précédemment.

On remarquera en effet que pour les solutions diluées, la courbe de contraction produit un arc entre 50° et 55°, analogue à ce que l'on observe généralement ; mais cet arc est suivi d'un minimum de contraction à 65°, au delà duquel la courbe se redresse de nouveau en s'éloignant de l'axe des abscisses.

81,5555 % DIACÉTINE + 18,4445 % EAU.

$t°$	d $t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
16,2	1,09570	1,08499	0,99022	0,978
34,0	1,07788	1,06978	0,99248	0,752
52,9	1,05825	1,05137	0,99350	0,650
61,3	1,04940	1,04312	0,99401	0,599
74,1	1,03520	1,03035	0,99532	0,468

18,2643 % DIACÉTINE + 81,7357 % EAU.

21,7	1,02402	1,01523	0,99141	0,859
33,0	1,01856	1,01089	0,99247	0,753
53,2	1,00690	1,00022	0,99337	0,663
61,6	1,00145	0,99544	0,99400	0,600
71,5	0,99476	0,98905	0,99426	0,574

Digitized by Google

13,6073 % DIACÉTINE + 86,3927 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
19,4	1,01869	1,01146	0,99290	0,710
33,6	1,01261	1,00641	0,99388	0,612
52,3	1,00260	0,99737	0,99478	0,522
61,1	0,99727	0,99324	0,99513	0,487
73,4	0,98918	0,98472	0,99549	0,451

9,8108 % DIACÉTINE + 90,1892 % EAU.

19,5	1,01306	1,00775	0,99475	0,525
33,2	1,00787	1,00332	0,99548	0,452
52,5	0,99838	0,99441	0,99602	0,398
61,5	0,99305	0,98948	0,99641	0,359
71,9	0,98668	0,98321	0,99648	0,352

4,8383 % DIACÉTINE + 95,1617 % EAU.

18,3	1,00599	1,00325	0,99727	0,273
33,6	1,00118	0,99873	0,99755	0,245
53,5	0,99219	0,99014	0,99793	0,207
60,3	0,98873	0,98663	0,99809	0,191
71,2	0,98220	0,98037	0,99814	0,186

Il n'a pas été possible de poursuivre le phénomène à plus haute température, à cause des bulles d'air qui se forment dans le pycnomètre; mais la chose se reproduit pour les quatre solutions diluées avec une régularité telle qu'il n'est pas possible d'en douter.

Seule la solution concentrée (à 81,5555 %) ne donne lieu qu'au premier accroissement de contraction.

J'ai observé un autre fait curieux au sujet des solutions diluées de diacétine éthylénique qui est certainement en relation avec le premier. Voici en quoi il consiste : la diacétine éthylénique pure possède une odeur faible et très agréable ; mais si on la dissout dans beaucoup d'eau, on perçoit immédiatement une odeur forte et plutôt écœurante, en tout cas très désagréable.

Digitized by Google

Toutes les solutions diluées que j'ai préparées ont donné lieu à ce phénomène, sauf la solution concentrée; celle-ci est aussi la seule qui ne présente pas le second relèvement de la courbe.

Lorsque, en vue des essais de densité, ces solutions ont été chauffées quelques heures dans le thermostat, l'odeur désagréable des solutions diluées disparaît presque complètement et ne réapparaît pas par refroidissement; mais si l'on ajoute alors à la solution soit un peu de diacétine, soit un peu d'eau, immédiatement la mauvaise odeur se produit à nouveau.

Il semble que ce soit la dissociation électrolytique qui donne lieu à des changements moléculaires frappant l'odorat; vers 65° se produirait alors un nouvel arrangement moléculaire (qui se traduit par un changement dans l'allure de la courbe) et cet arrangement persisterait malgré l'abaissement de la température. Il est difficile, sinon impossible, de dire si ce sont les solutions les plus diluées qui ont l'odeur la plus prononcée; notre sens olfactif est trop imparfait et ne se prête pas à la mensuration.

Il ne peut guère être question, pour l'explication du phénomène, de faire intervenir une réaction chimique, puisqu'une solution de diacétine donne, par distillation fractionnée, d'une part de l'eau pure, inodore, et d'autre part de la diacétine pure à odeur agréable, sans qu'il soit possible d'isoler un troisième composé.

Il serait intéressant de rechercher d'autres propriétés venant corroborer celles que nous ont fournies l'odorat et les courbes de contraction.

Ether acétylacétique + eau.

La densité de l'éther pur est : 1,02885 à 17°,3, 1,01295 à 33°,4, 0,99241 à 53°,65, 0,98327 à 62°,3 et 0,97026 à 74°,6.

En examinant les courbes de contraction (Planche III, fig. 21) pour les solutions diluées (les seules que j'ai pu examiner)

Digitized by Google

d'éther acétylacétique, on constate que leur allure générale est identique à celle des solutions de diacétine et d'eau : il y a un premier maximum vers 50°, suivi d'un minimum à 65° au delà duquel la courbe se relève franchement vers le haut.

3,0089 % ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE + 96,9911 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
17,0	1,00174	0,99973	0,99799	0,201
32,6	0,99738	0,99552	0,99803	0,197
52,0	0,98923	0,98745	0,99820	0,180
61,1	0,98440	0,98286	0,99844	0,156
72,35	0,97796	0,97646	0,99826	0,174

4,4211 % ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE + 95,5789 % EAU.

16,7	1,00308	1,00020	0,99713	0,287
32,7	0,99837	0,99576	0,99742	0,258
52,15	0,98990	0,98748	0,99755	0,245
61,3	0,98497	0,98277	0.99777	0,223
71,25	0,97923	0,97705	0,99776	0,224

5,7125 % ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE + 94,2875 % EAU.

14,6	1,00449	1,00106	0,99658	0,342
33,0	0,99897	0,99590	0,99693	0,307
51,85	0,99048	0,99771	0,99720	0,280
61,3	0,98533	0,98279	0,99742	0,258
71,7	0,97921	0,97674	0,99739	0,261

7,6505 % ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE + 92,3495 % EAU.

16,0	1,00640	1,00132	0,99496	0,504
31,9	1,00106	0,99665	0,99559	0,441
50,7	0,99232	0,98841	0,99606	0,394
61,3	0,98596	0,98282	0,99682	0,318
72,2	0,97961	0,97658	0,99690	0,310

10,0355 % ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE + 89,9645 % EAU.

15,25	1,00875	1,00222	0,99353	0,647
33,5	1,00214	0,99648	0,99435	0,565
53,0	0,99242	0,98741	0,99495	0,505
62,0	0,98697	0,98246	0,99543	0,457
71,6	0,98092	0,97665	0,99564	0,436

Digitized by Google

Il est curieux de constater que ces solutions possèdent également une odeur désagréable, tout à fait analogue à celle que donnent les solutions de diacétine. Seulement ici l'odeur est plus difficile à apprécier, parce qu'elle est masquée en partie par l'odeur propre de l'éther acétylacétique, qui est plus violente que celle de la diacétine ; mais il n'y a pourtant pas de confusion possible et c'est à peine si l'on parvient à discerner la bonne odeur de fruits de l'éther acétylacétique au travers de l'odeur désagréable de ses solutions. Inutile de rappeler qu'en sa qualité d'éther d'acide, ce corps subit dans l'eau la dissociation électrolytique.

Remarquons que les deux corps donnant naissance à ce phénomène renferment des groupements acétiques ; sans vouloir pour l'instant prétendre que cette particularité soit liée à la présence de ces groupements, il y aurait lieu pourtant de poursuivre les recherches dans cette direction, afin de voir si d'autres substances à groupement acétique donnent lieu à ce phénomène et s'il ne peut pas se produire en dehors de la présence de ce radical.

Tartrate de méthyle + eau.

L'éther diméthylique de l'acide tartrique a été étudié par Patterson[1], qui donne pour sa densité les nombres suivants : 1,3370 à 18°,25, 1,3315[2] à 42°,4, 1,2925 à 60°,35 et 1,2745 à 77°,3.

En ce qui concerne les solutions dans l'eau, j'ai eu soin de calculer les contractions en partant des nombres directement observés par l'auteur, et non de ceux qu'il a obtenus par interpolation et qui ne sont qu'approximatifs.

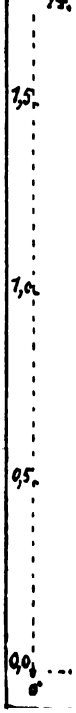
[1] Journ. of Chem. Soc., Trans., 1904, 765 et 1116.

[2] Nombre corrigé; Patterson donne 1,3322, qui se trouve manifestement en dehors de la courbe des densités.

Digitized by Google

J. Ch.

14.



Digitized by Google

Digitized by Google

74,8685 % TARTRATE DE MÉTHYLE + 25,1315 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
16,9	1,2543	1,23309	0,98309	1,691
39,8	1,2333	1,21523	0,98536	1,464
58,0	1,2156	1,19984	0,98704	1,296
77,0	1,1967	1,18409	0,98946	1,054

49,7715 % TARTRATE DE MÉTHYLE + 50,2285 % EAU.

18,5	1,1633	1,14219	0,98183	1,817
32,0	1,1536	1,13499	0,98387	1,613
55,5	1,1349	1,11953	0,98646	1,354
77,7	1,1161	1,10301	0,98827	1,173

24,8854 % TARTRATE DE MÉTHYLE + 75,1146 % EAU.

17,65	1,0778	1,06593	0,98899	1,101
31,77	1,0709	1,06060	0,99038	0,962
51,6	1,0593	1,05056	0,99175	0,825
73,0	1,0450	1,03731	0,99264	0,736

10,2298 % TARTRATE DE MÉTHYLE + 89,7702 % EAU.

17,86	1,03003	1,02525	0,99537	0,463
33,13	1,02474	1,02061	0,99596	0,404
47,7	1,0181	1,01439	0,99636	0,364
77,5	1,0007	0,99757	0,99687	0,313

5,16915 % TARTRATE DE MÉTHYLE + 94,83085 % EAU.

19,55	1,01386	1,01155	0,99772	0,228
26,37	1,01198	1,00986	0,99791	0,209
31,83	1,01016	1,00815	0,99801	0,199
48,0	1,0035	1,00165	0,99816	0,184
78,9	0,9863	0,98461	0,99825	0,175

Comme on le voit en jetant un coup d'œil sur le diagramme (Planche II, fig. 11), les résultats obtenus en tablant sur les nombres de Patterson sont très satisfaisants, en ce sens qu'ils répondent exactement à ce que j'ai observé moi-même à propos

Digitized by Google

des autres solutions aqueuses. La contraction, qui varie peu avec la température pour les solutions riches en eau, diminue au contraire assez rapidement avec ce facteur lorsque la solution est plus riche en tartrate ; d'autre part, aucun des tracés obtenus n'est une ligne droite, mais une courbe ondulée, présentant une légère bosse s'étendant depuis 55° environ jusqu'au delà de 80°.

Tartrate d'éthyle + eau.

L'éther diéthylique a également été examiné par Patterson[1]. Les densités qu'il a observées sont : 1,2087 à 16°,8, 1,1878 à 37°,2, 1,1783 à 46°,8, 1,1566 à 68°,1, 1,1484 à 76°,2, et 1,1248 à 99°,4.

Comme pour le tartrate de méthyle, j'ai pris comme base de mes calculs les nombres directement observés (p. 1151 et suiv.).

75,05 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 24,95 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
14,8	1,1718	1,14000	0,98130	1,870
40,0	1,1487	1,13023	0,98392	1,608
62,2	1,1275	1,11169	0,98598	1,402
99,4	1,0903	1,07833	0,98902	1,098

50,225 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 49,775 % EAU.

13,5	1,1200	1,09597	0,97855	2,145
27,2	1,1100	1,08842	0,98056	1,944
49,8	1,0918	1,07410	0,98379	1,621
99,4	1,0479	1,03573	0,98838	1,162

25,0338 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 74,9662 % EAU.

23,0	1,0560	1,04202	0,98676	1,324
49,9	1,0407	1,02922	0,98897	1,103
81,6	1,0185	1,00900	0,99067	0,933

[1] **Journ. of Chem. Soc., Trans., 1901, 198.**

Digitized by Google

10,0756 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 89,9244 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
19,0	1,02193	1,01611	0,99421	0,579
33,8	1,01663	1,01141	0,99496	0,504
61,4	1,0029	0,99828	0,99539	0,461
80,7	0,9908	0,98647	0,99533	0,467

4,99894 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 95,00106 % EAU.

18,6	1,00999	1,00723	0,99727	0,273
30,2	1,00662	1,00399	0,99739	0,261
47,2	0,9997	0,99723	0,99753	0,247
64,4	0,9909	0,98870	0,99778	0,222
83,6	0,9793	0,97698	0,99763	0,237

Les phénomènes sont qualitativement les mêmes que pour les solutions de tartrate de méthyle, comme on peut s'en assurer par l'inspection des courbes (Planche II, fig. 12), sauf que le relèvement ne commence qu'à une température supérieure, aux environs de 70°. Pour les substances à point d'ébullition plus élevé, l'inflexion de la courbe se produit toujours à plus haute température, d'après ce que j'ai observé jusqu'à présent.

Tartrate de n-propyle + eau.

Pour le troisième terme de la série, on possède également quelques données de Patterson (*loc. cit.*, 1904, 767 et 1152). La densité de l'éther dipropylique dont il s'est servi est : 1,1394 à 18°,05, 1,1185 à 39°,75, 1,1013 à 57°,45, 1,0819 à 77°,96.

4,01741 % TARTRATE DE PROPYLE + 95,98259 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
19,3	1,00584	1,00335	0,99753	0,247
35,9	1,0007	0,99845	0,99775	0,225
55,6	0,9917	0,98977	0,99805	0,195
77,3	0,9794	0,97754	0,99810	0,190

Digitized by Google

Patterson (*loc. cit.*, p. 1152) a examiné également trois autres solutions, mais pas dans des limites de température assez étendues. Du reste l'inspection de la courbe obtenue avec cette seule solution (Planche II, fig. 13) suffit pour se rendre compte que la contraction suit la même loi que celle des deux éthers précédents.

SOLUTIONS NON AQUEUSES

Je vais intercaler ici les renseignements que je possède au sujet des solutions non aqueuses; elles se rapportent en effet toutes au tartrate d'éthyle, dont Patterson a étudié la densité en solution dans une série de dissolvants, d'alcools notamment. Toutes les grandeurs de contraction qui vont être rapportées ont été calculées d'après les nombres directement observés par Patterson. Comme on pourra s'en assurer, les déterminations de ce savant ont été faites avec beaucoup de précision, et quelques points seulement ont nécessité une légère correction.

1) *Tartrate d'éthyle + alcool méthylique.*

L'alcool méthylique dont Patterson s'est servi avait les densités suivantes : 0,7953 à 16°, 0,7830 à 29°, 0,7741 à 38°,4 et 0,7646 à 48°. Les nombres relatifs au tartrate d'éthyle pur ont été donnés à propos de ses solutions aqueuses (p. 36).

5 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 95 % ALCOOL MÉTHYLIQUE.

$t°$	d $t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
20,2	0,8068	0,80519	0,99800	0,200
33,8	0,7939	0,79222	0,99788	0,212
46,7	0,7815	0,77955	0,99738	0,262

10 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 90 % ALCOOL MÉTHYLIQUE.

22,0	0,8210	0,81775	0,99604	0,396
30,6	0,8128	0,80949	0,99593	0,407
39,6	0,8040	0,80083	0,99605	0,395
45,8	0,7980	0,79460	0,99574	0,426

Digitized by Google

25,01 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 74,99 % ALCOOL MÉTHYLIQUE.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
14,1	0,8799	0,87170	0,99068	0,932
27,3	0,8671	0,85870	0,99031	0,969
36,0	0,8585	0,85018	0,99031	0,969
43,2	0,8315	0,84282	0,98980	1,020

50 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 50 % ALCOOL MÉTHYLIQUE.

19,8	0,9707	0,95577	0,98462	1,538
34,4	0,9561	0,94100	0,98421	1,579
44,6	0,9460	0,93059	0,98362	1,638
51,0	0,9395	0,92388	0,98337	1,663

75 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 25 % ALCOOL MÉTHYLIQUE.

18,3	1,0842	1,06779	0,98486	1,514
32,8	1,0692	1,05272	0,98459	1,541
39,7	1,0626	1,04575	0,98414	1,586
53,2	1,0488	1,03172	0,98362	1,638

Pour toutes les concentrations soumises à l'examen, on constate (Planche II, fig. 14) que la contraction augmente avec la température. La courbe, d'abord ascendante, présente entre 30° et 40° un aplatissement suivi d'un relèvement très marqué, dont le maximum n'est pas atteint à la température à laquelle s'arrêtent les expériences : ce maximum doit se trouver entre 55° et 60° ; au delà, il est à supposer que la courbe descend vers l'axe des abscisses. Mais la volatilité de l'alcool méthylique et son point d'ébullition très bas empêchent de poursuivre les expériences à plus haute température.

Dans son ensemble, l'étude de ces mélanges nous montre que les variations de contraction avec la température suivent — dans les intervalles de température étudiés — une marche plus sinueuse que dans le cas des mélanges de tartrate d'éthyle avec l'eau.

Digitized by Google

2) *Tartrate d'éthyle + alcool éthylique.*

La densité de l'alcool éthylique employé par Patterson est : 0,7932 à 17°,6, 0,7822 à 30°,4, 0,7723 à 41°,6 et 0,7575 à 58°,2.

5,0013 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 94,9987 % ALCOOL ÉTHYLIQUE.

$t°$	d $t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
20,5	0,8053[1]	0,80454	0,99909	0,091
30,6	0,7969	0,79605	0,99893	0,107
38,0	0,7900	0,78920	0,99888	0,112
54,4	0,7754	0,77441	0,99872	0,128

10,94 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 89,06 % ALCOOL ÉTHYLIQUE.

17,4	0,8263	0,82433	0,99762	0,238
38,4	0,8079	0,80571	0,99729	0,271
55,8	0,7922	0,78991	0,99711	0,289

20,003 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 79,997 % ALCOOL ÉTHYLIQUE.

13,1	0,8595	0,85571	0,99560	0,440
18,9	0,8544	0,85053	0,99547	0,453
33,0	0,8418	0,83787	0,99533	0,467
35,2	0,8397	0,83584	0,99540	0,460
39,0	0,8362	0,83235	0,99540	0,460
46,4	0,8294	0,82547	0,99526	0,474

40,002 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 59,998 % ALCOOL ÉTHYLIQUE.

16,7	0,9272	0,92042	0,99269	0,731
33,3	0,9114	0,90481	0,99277	0,723
43,8	0,9017	0,89489	0,99245	0,755
62,8	0,8833	0,87673	0,99256	0,744

60,01 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 39,99 % ALCOOL ÉTHYLIQUE.

17,5	1,0079	0,99910	0,99127	0,873
28,9	0,9969	0,98811	0,99118	0,882
47,8	0,9780	0,96906	0,99086	0,914

[1] Légère correction; Patterson donne 0,8056.

Digitized by Google

L'allure générale de ces solutions (Planche II, fig. 15) montre qu'il y a augmentation de la contraction avec la température ; mais l'escarpement de la courbe est moins accusé que pour les solutions dans l'alcool méthylique. Vers 45° s'amorce un relèvement de la courbe dont on n'atteint pas le maximum à la température la plus élevée des essais. Plusieurs de ces mélanges ont été étudiés, il est vrai, à une température plus élevée par Patterson, mais les grandeurs de contraction que l'on obtient en partant de ces nombres conduisent à des résultats qui se trouvent manifestement en dehors des courbes; ces erreurs varient du reste toujours dans le même sens (la densité observée est trop faible), ce qui arrive forcément lorsqu'on se rapproche trop du point d'ébullition de l'alcool éthylique (formation de bulles gazeuses dans le pycnomètre).

Les solutions du tartrate d'éthyle dans l'alcool éthylique se comportent donc qualitativement comme les solutions dans l'eau ou dans l'alcool méthylique.

3) *Tartrate d'éthyle + alcool n-propylique.*

La densité de l'alcool propylique dont Patterson (*loc. cit.*, p. 206) s'est servi est : 0,8039 à 20°, 0,8012 à 23°,4, 0,7942 à 32°, 0,7875 à 40°, 0,7682 à 62°,8 et 0,7622 à 69°,6.

4,9996 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 95,0004 % ALCOOL PROPYLIQUE.

$t°$	d $t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
16,7	0,8210	0,82018	0,99900	0,100
33,2	0,8075	0,80669	0,99899	0,101
44,9	0,7977	0,79675	0,99881	0,119
58,0	0,7863	0,78558	0,99908	0,092
80,2	0,7661	0,76595	0,99980	0,020

7,713 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 92,287 % ALCOOL PROPYLIQUE.

23,5	0,8236	0,82226	0,99837	0,163
34,2	0,8148	0,81337	0,99824	0,176
45,8	0,8050	0,80347	0,99810	0,190
58,4	0,7941	0,79260	0,99811	0,189

Digitized by Google

Je ne reproduis ici que les résultats de deux solutions étudiées par l'auteur ; comme on le voit par le diagramme (Planche II, fig. 16), elles se comportent d'une façon analogue aux solutions de tartrate d'éthyle dans les alcools inférieurs. La solution à 2 % étudiée par Patterson n'a pas été examinée à une température assez élevée ; quant aux trois solutions concentrées, elles ne m'ont pas donné de fort bons résultats : les courbes obtenues diffèrent fortement de l'allure habituelle. Ceci est dû à une cause tout à fait accidentelle, Patterson ayant par mégarde reversé une des premières solutions dans le flacon d'alcool propylique pur qui a servi aux essais subséquents. Bien qu'il ait alors redistillé son alcool et qu'il ait même conclu par l'examen du résidu (*loc. cit.*, p. 207) qu'il n'avait pas eu la distraction supposée, il n'en ressort pas moins des courbes de contraction que les mélanges concentrés ont été faits avec un produit impur, ou si l'on veut, dont la composition n'est pas celle que l'auteur indique.

4) *Tartrate d'éthyle + alcool isobutylique.*

Patterson a fait également (*loc. cit.*, 1901, p. 487) des déterminations en prenant comme solvant de l'alcool isobutylique ayant pour densité : 0,8053 à 16°,9, 0,7861 à 41°, 0,7759 à 53°,2, 0,7615 à 69°,6 et 0,7482 à 83°,7.

25 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 75 % ALCOOL ISOBUTYLIQUE.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
14,7	0,8812	0,88055	0,99926	0,074
26,6	0,8704	0,87019	0,99975	0,025
43,6	0,8559	0,85595	1,00007	— 0,007
59,0	0,8423	0,84214	0,99981	0,019
77,2	0,8252	0,82496	0,99979	0,021

Digitized by Google

50,005 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 49,995 % ALCOOL ISOBUTYLIQUE.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
16,0	0,9683	0,96742	0,99909	0,091
38,2	0,9480	0,94746	0,99943	0,047
52,5	0,9345	0,93429	0,99977	0,023
67,5	0,9203	0,91991	0,99957	0,043
77,6	0,9104	0,90983	0,99940	0,060

62,84 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 37,16 % ALCOOL ISOBUTYLIQUE.

17,4	1,0200	1,01849	0,99850	0,150
33,9	1,0044	1,00327	0,99887	0,113
47,3	0,9916	0,99081	0,99909	0,091
65,0	0,9741	0,97345	0,99933	0,067

75,03 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 24,97 % ALCOOL ISOBUTYLIQUE.

18,4	1,0738	1,07282	0,99909	0,091
27,5	1,0650	1,06426	0,99930	0,070
44,3	1,0486	1,04800	0,99943	0,057
58,3	1,0347	1,03426	0,99957	0,043
78,8	1,0142	1,01365	0,99946	0,054

Comme on peut s'en assurer (Planche II, fig. 17), les variations de volume subies par ces mélanges sont très faibles. Aussi trouvera-t-on quelques points qui sont légèrement en dehors de la courbe générale ; mais les écarts ne correspondent qu'à une erreur d'observation de une ou deux unités de la quatrième décimale. Il faut donc les considérer comme très satisfaisants, d'autant plus qu'ils suffisent à se rendre compte que l'allure générale des courbes se rapproche en tous points de celle des mélanges alcooliques examinés plus haut.

5) *Tartrate d'éthyle + méthylhexylcarbinol.*

Le dernier alcool employé par Patterson comme solvant du tartrate d'éthyle est le méthylhexylcarbinol (alcool octylique se-

Digitized by Google

condaire) dont la densité est : 0,8212 à 18°,1, 0,8131 à 28°,9, 0,8070 à 36°,9, 0,7982 à 48°,1, 0,7880 à 60°,8 et 0,7728 à 79°,3.

10 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 90 % MÉTHYLHEXYLCARBINOL.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
18,4	0,8471	0,84810	1,00118	— 0,118
30,4	0,8379	0,83893	1,00123	— 0,123
47,0	0,8245	0,82563	1,00137	— 0,137
61,8	0,8123	0,81347	1,00144	— 0,144
78,8	0,7979	0,79919	1,00162	— 0,162

24,997 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 75,003 % MÉTHYLHEXYLCARBINOL.

18,4	0,8895	0,89233	1,00318	— 0,318
32,2	0,8783	0,88117	1,00327	— 0,327
47,9	0,8652	0,86820	1,00347	— 0,347
64,4	0,8511	0,85417	1,00361	— 0,361
80,3	0,8371	0,84032	1,00380	— 0,380

50,02 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 49,98 % MÉTHYLHEXYLCARBINOL.

19,1	0,9728	0,97672	1,00403	— 0,403
34,4	0,9593	0,96343	1,00431	— 0,431
46,9	0,9481	0,95241	1,00455	— 0,455
66,6	0,9302	0,93465	1,00478	— 0,478
81,0	0,9168	0,92145	1,00507	— 0,507

75,01 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 24,99 % MÉTHYLHEXYLCARBINOL.

17,0	1,0779	1,08145	1,00329	— 0,329
29,1	1,0663	1,07003	1,00350	— 0,350
50,1	1,0462	1,05020	1,00382	— 0,382
65,7	1,0312	1,03532	1,00400	— 0,400
81,6	1,0156	1,01992	1,00425	— 0,425

Pour toutes les solutions de tartrate d'éthyle dans le méthylhexylcarbinol, il y a dilatation (Planche II, fig. 18); celle-ci augmente avec la température, puis présente une diminution à par-

Digitized by Google

tir de 55°, où l'on voit un relèvement de la courbe. Les phénomènes ressemblent à ceux qui se passent pour les solutions aqueuses d'iodure d'éthyle et de métacrésol (voir plus loin).

Depuis l'alcool méthylique jusqu'à l'alcool octylique, on observe une décroissance de la grandeur de contraction; cette grandeur devient déjà presque nulle à partir de l'alcool isobutylique et est nettement négative pour l'alcool octylique. Mais, que les changements de volume soient positifs ou négatifs, leurs variations avec la température présentent toutes des phénomènes communs. On peut encore faire remarquer que les courbes de variation de la contraction, qui sont *ascendantes* pour les premiers termes de la série des alcools, s'aplatissent sur l'axe des abscisses lorsque l'on passe aux termes supérieurs et que leur allure devient nettement *descendante* à partir du terme en C_8. Il est curieux de constater à ce sujet que l'eau ne se range pas en tête de la série, avant l'alcool méthylique (comparer les diagrammes), mais qu'à ce point de vue, c'est du dernier terme examiné (alcool octylique) qu'elle se rapproche le plus.

6) *Tartrate d'éthyle + glycérine.*

En dehors de l'eau et des cinq monols cités, Patterson s'est également servi, comme dissolvant du tartrate d'éthyle, de glycérine (*loc. cit.*, 1901, p. 211). Celle-ci avait pour densité : 1,2651 à 13°,2, 1,2552 à 30°, 1,2397 à 54°, 1,2256 à 75°,5 et 1,2097 à 99°,5.

4,985 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 95,015 % GLYCÉRINE.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
17,1	1,2620	1,25993	0,99836	0,164
40,0	1,2475	1,24537	0,99829	0,171
57,0	1,2360	1,23406	0,99843	0,157
99,0	1,2076	1,20553	0,99828	0,172

Digitized by Google

9,906 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 90,094 % GLYCÉRINE.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
17,3	1,2601	1,25702	0,99755	0,245
37,0	1,2474	1,24404	0,99731	0,269
57,0	1,2338	1,23047	0,99730	0,270
68,2	1,2263	1,22293	0,99725	0,275
99,5	1,2044	1,20071	0,99694	0,306

23,455 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 76,545 % GLYCÉRINE.

8,5	1,2600	1,25587	0,99672	0,328
21,4	1,2512	1,24667	0,99638	0,362
45,2	1,2344	1,23053	0,99599	0,401
60,0	1,2238	1,21835	0,99555	0,445
100,0	1,1944	1,18824	0,99484	0,516

69,93 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 30,07 % GLYCÉRINE.

19,0	1,2289	1,22255	0,99483	0,517
45,0	1,2059	1,19911	0,99437	0,563
59,5	1,1932	1,18577	0,99377	0,623
100,0	1,1575	1,14852	0,99224	0,776

89,98 % TARTRATE D'ÉTHYLE + 10,02 % GLYCÉRINE.

17,0	1,2178	1,21372	0,99665	0,335
35,0	1,2004	1,19596	0,99630	0,370
53,0	1,1828	1,17849	0,99636	0,364
72,0	1,1643	1,15980	0,99613	0,387
100,0	1,1367 [1]	1,13220	0,99604	0,396

Toutes ces solutions présentent un accroissement bien marqué de la contraction avec la température (Planche III, fig. 19). Vers 40°, il se produit une inflexion de la courbe, suivie d'un relèvement qui se prolonge sur une zone de température étendue et dont on n'atteint pas le maximum à 100° ; il est juste d'ajouter que les deux corps en mélange ne bouillent qu'aux en-

[1] Légère correction : Patterson donne 1,1377.

Digitized by Google

virons de 300°. Remarquons que ce sont les solutions de concentration moyenne dont les courbes sont le plus escarpées sur l'axe des abscisses, alors que pour les solutions concentrées et diluées l'ensemble de la courbe est sensiblement parallèle à cet axe.

Après cette étude du tartrate d'éthyle dans divers solvants, je vais reprendre l'exposé de mes recherches sur les solutions aqueuses d'autres corps.

Paraldéhyde + eau.

La densité de la paraldéhyde pure qui a servi à mes essais est : 0,99053 à 21°,3, 0,97715 à 33°,5, 0,95356 à 53°,7 et 0,92643 à 75°.

7,7494 % PARALDÉHYDE + 92,2506 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
20,5	1,00388	0,99763	0,99379	0,621
33,0	0,99954	0,99320	0,99365	0,635

6,3990 % PARALDÉHYDE + 93,6010 % EAU.

20,1	1,00293	0,99775	0,99488	0,512
34,2	0,99843	0,99328	0,99485	0,515
54,0	0,98948	0,98411	0,99457	0,543
62,0	0,98514	0,97974	0,99452	0,548

1,3432 % PARALDÉHYDE + 98,6568 % EAU.

16,9	1,00098	0,99881	0,99783	0,217
32,4	0,99692	0,99502	0,99809	0,191
52,3	0,98877	0,98685	0,99805	0,195
61,7	0,98385	0,98216	0,99828	0,172
70,9	0,97810	0,97677	0,99864	0,136

Comme je l'ai dit lors des déterminations de l'indice de réfraction, il y a démixtion pour les deux premières solutions à partir d'une certaine température, la paraldéhyde étant moins

Digitized by Google

soluble à chaud qu'à froid. Ce mélange binaire se prête néanmoins bien à l'étude des variations de la contraction avec la température. On voit (Planche I, fig. 9) que l'allure des courbes se rapproche du type ordinaire et notamment du système acétone + eau. Après un minimum de contraction vers 25°, il y a un relèvement de la courbe qui est maximum à 65°. L'aldéhyde ordinaire se se prête guère à un tel examen à cause de son point d'ébullition très bas.

Les essais sur la paraldéhyde ont ceci d'intéressant, que les recherches sur la structure de ce corps tendent à l'envisager comme constitué par un chaînon fermé, formé par la soudure de trois molécules d'aldéhyde ordinaire.

L'étude de quelques dérivés cycliques (voir plus loin) viendra du reste confirmer en tous points que ceux-ci se comportent d'une façon analogue aux dérivés aliphatiques.

Iodure d'éthyle + eau.

L'introduction d'un halogène dans un radical hydrocarboné augmente l'insolubilité dans l'eau au point qu'il est difficile de préparer des solutions de ces dérivés halogénés.

Je suis néanmoins parvenu à faire une solution d'iodure d'éthyle suffisante pour pouvoir être soumise à des essais de densité.

La densité du produit pur est : 1,94600 à 12°, 1,89800 à 34° et 1,85020 à 54°,45.

0,343 % IODURE D'ÉTHYLE + 99,657 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
15,8	1,00005	1,00071	1,00066	— 0,066
36,9	0,99406	0,99513	1,00107	— 0,107
53,2	0,98691	0,98826	1,00137	— 0,137
61,65	0,98266	0,98414	1,00148	— 0,148
72,65	0,97631	0,97794	1,00167	— 0,167

Digitized by Google

Ce tableau montre que, même à la température ordinaire, il n'y a pas de contraction, mais une dilatation bien marquée, de telle sorte que la grandeur C_v est négative. Cette dilatation va en augmentant avec la température (Planche I, fig. 10) de sorte que l'on obtient une courbe tout à fait analogue à celle des mélanges qui ont lieu avec contraction, sauf que dans ce cas-ci la courbe se trouve en dessous de l'axe des abscisses. La courbe se poursuit régulièrement endéans les limites de température étudiées : à peine voit-on l'indication d'un léger relèvement au voisinage de 70°. Pour que l'on puisse mieux se rendre compte des variations produites, il faudrait pouvoir étudier des solutions plus concentrées, se prêtant mieux à l'examen, chose à laquelle il faut malheureusement renoncer.

Aniline + eau.

La densité de l'aniline pure est : 1,02345 à 17°,6, 1,00955 à 33°,9, 0,99205 à 54° et 0,97448 à 74°.

3,0793 % ANILINE + 96,9207 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
13,8	1,00088	1,00014	0,99926	0,074
33,4	0,99569	0,99518	0,99949	0,051
52,25	0,98773	0,98733	0,99959	0,041
62,5	0,98245	0,98216	0,99970	0,030
73,45	0,97583	0,97588	1,00005	— 0,005

95,4555 % ANILINE + 4,5545 % EAU.

15,2	1,02632	1,02424	0,99797	0,203
33,6	1,01042	1,00911	0,99870	0,130
53,5	0,99286	0,99221	0,99934	0,066
62,7	0,98473	0,98437	0,99963	0,037
73,5	0,97495	0,97496	1,00001	— 0,001
97,45	0,95282	0,95405	1,00129	— 0,129

Digitized by Google

Les contractions que révèlent les solutions aqueuses d'aniline (Planche III, fig. 22) sont très faibles à la température ordinaire; de plus, elles décroissent rapidement et deviennent négatives à partir de 73°, c'est-à-dire qu'à partir de cette température, il y a dilatation. Les deux solutions examinées, pourtant très différentes comme composition, présentent le même phénomène.

On remarquera de plus un relèvement caractéristique de la courbe, dont le maximum se trouve entre 70° et 75°, peu marqué, il est vrai, pour le mélange à 3,08 % d'aniline, mais très bien apparent pour le mélange à 95,4 % d'aniline.

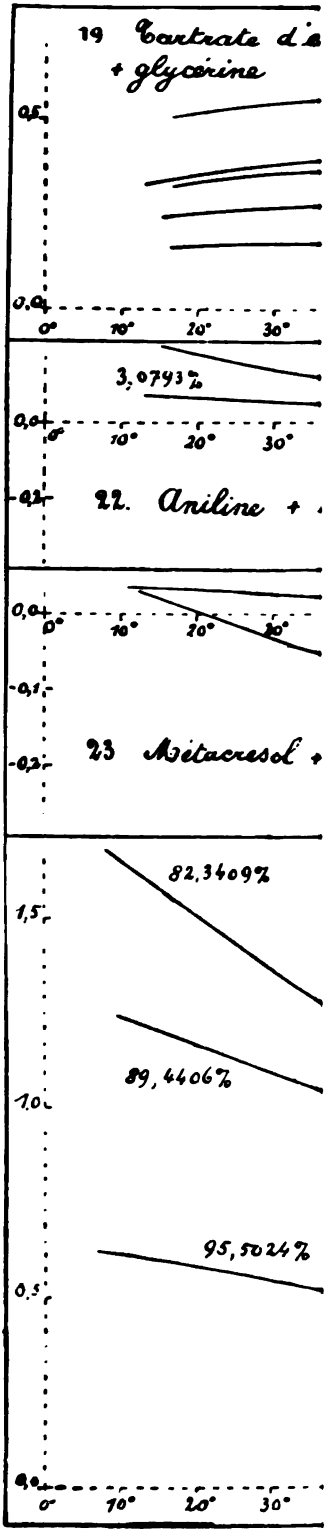
Métacrésol + eau.

C'est le seul des trois isomères qui soit liquide à la température ordinaire. La densité du produit pur qui m'a servi aux essais est: 1,04190 à 9°,5, 1,02396 à 33°,1 et 1,00718 à 53°,8. Il existe beaucoup d'autres déterminations, notamment celles de Perkin [1] qui donne : d 15°/15° = 1,0390, 20°/20° = 1,0359, 25°/25° = 1,0333 ; celles de Pinette [2], qui donne : d 0° = 1,0498; de J. Bolle et Ph.-A. Guye [3] qui donnent : 1,0425 à 9°, 1,0060 à 55°,4, 0,9698 à 98°,7, et 0,9211 à 153°,1 ; celles de Hewitt et Winmill [4] qui donnent : 1,0324 à 19°,1, 1,0037 à 57°,6 et 0,9683 à 99°,9.

La solution diluée soumise à l'examen (2,06 % m-crésol) se comporte d'une façon tout à fait analogue aux solutions d'aniline (Planche III, fig. 23) : vers 67°, la courbe coupe l'axe des abscisses et la contraction se change en dilatation. Quant à la solution concentrée (95,8028 % m-crésol), elle coupe déjà l'axe des

[1] Journ. Chem. Soc., Tr., 1896, 1183.
[2] Lieb. Ann., 40, 243.
[3] Journ. chim. phys., 1905, 3.
[4] Journ. Chem. Soc., Tr., 1907, 446.

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

abscisses vers 20° et la dilatation prend une grande amplitude; vers 50°, la courbe subit un relèvement très accentué, le milieu de la bosse se trouvant aux environs de 75°. Cette courbe est particulièrement instructive en ce sens qu'elle affecte la même forme que dans le cas d'une contraction : mais dans le cas du crésol, la convexité de la courbe donne lieu à un rapprochement de l'axe des abscisses, alors que dans les cas où il y avait contraction, on observait évidemment un éloignement de l'axe des abscisses.

2,06 % M-CRÉSOL + 97,94 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
11,2	1,00079	1,00045	0,99965	0,035
33,1	0,99562	0,99540	0,99978	0,022
52,6	0,98746	0,98738	0,99992	0,008
61,7	0,98291	0,98287	0,99996	0,004
72,6	0,97668	0,97674	1,00006	— 0,006

95,8028 % M-CRÉSOL + 4,1972 % EAU.

12,7	1,03803	1,03773	0,99970	0,030
34,4	1,02117	1,02168	1,00050	— 0,050
53,4	1,00564	1,00660	1,00096	— 0,096
62,6	0,99816	0,99928	1,00112	— 0,112
73,5	0,98920	0,99057	1,00138	— 0,138
95,6	0,97032	0,97283	1,00259	— 0,259

En d'autres termes, le relèvement de la courbe implique une augmentation de la contraction, mais une diminution de la dilatation. Au point de vue de la constitution de la solution, cela signifie que si la densité théorique — calculée d'après la densité des composants — constitue un excellent point de comparaison, il n'en est pas moins vrai que la constitution du système binaire est complètement différente de celle des composants pris séparément. Le passage de la courbe par l'axe des abscisses n'implique nullement un état de la solution où les constituants

Digitized by Google

n'exerceraient aucune action l'un sur l'autre : aucune transition brusque, aucun point d'inflexion ne se marque à cet endroit. Au point de vue de la nature des phénomènes intimes produits en suite du mélange, il n'est d'aucune importance que la courbe vienne à tomber au dessus ou en dessous de l'axe des abscisses ; la grandeur absolue de la contraction ou de la dilatation ne constitue que le côté *quantitatif* de la question.

Vu la faible amplitude des variations de volume par rapport au volume théorique, il ne pouvait pas être question de calculer les variations de contraction de l'indice de réfraction, qui a priori, sont plus faibles encore ; en tout cas, on ne peut pas les déterminer avec assez de certitude pour pouvoir en déduire la valeur du rapport A.

Pyridine + eau.

Je me suis servi d'un produit ayant pour densité : 0,98876 à 9°,3, 0,96355 à 33°,8, 0,94239 à 55°,55 et 0,92268 à 74°,8.

La densité de la pyridine a déjà été déterminée à maintes reprises. Je citerai : Bruehl[1] *d* 20°/4° = 0,9800 ; P. Walden[2] *d* 0°/4° = 1,0021 et *d* 25°/4° = 0,9784 ; Perkin[3] *d* 4°/4° = 0,9944 et *d* 25°/25° = 0,9778 ; Constam et White[4] *d* 15°/4° = 0,989305 ; Holmes[5] *d* 15°5/15°5 = 0,9880 ; Dunstan[6] *d* 25°/4° = 0,97832 ; Hartley[7] *d* 25°/4° = 0,97721 ; Timmermans[8] *d* 15°/4° = 0,98800 et *d* 20°/4° = 0,98300.

[1] Z. f. phys. Chem., 16.
[2] Ibid., 55, 231.
[3] Journ. Chem. Soc., Tr., 1889.
[4] Am. Chem. Journ., 1903, 3.
[5] Journ. Chem. Soc., Tr., 1906.
[6] Journ. Chem. Soc., Tr., 1907.
[7] Journ. Chem. Soc., Tr., 1908.
[8] Bull. Soc. chim. Belg., 1910, 244.

Digitized by Google

9,338 % PYRIDINE + 90,662 % EAU.

$t°$	$d\ t°/1°$	d_v	$d_v : d$	C_v
11,0	1,00324	0,99846	0,99523	0,477
33.5	0,99569	0,99171	0,99602	0.398
53,35	0,98579	0,98253	0,99668	0,332
63,2	0,98027	0,97709	0,99675	0,325
73,1	0,97385	0,97096	0,99703	0,297

21,2026 % PYRIDINE + 78,7974 % EAU.

13,7	1,00579	0,99610	0,99028	0,972
35,65	0,99506	0,98690	0,99180	0,820
53,55	0,98405	0,97729	0,99313	0,687
62,1	0,97845	0,97204	0,99345	0,655
73,0	0,97054	0,96475	0,99403	0,597

29,504 % PYRIDINE + 70,496 % EAU.

12,2	1,00852	0,99544	0,98703	1,297
33,6	0,99628	0,98533	0,98901	1,099
52,85	0,98346	0,97420	0,99059	0,941
62,2	0,97659	0,96780	0,99100	0,900
72,2	0,96885	0,96094	0,99183	0,817

40,4126 % PYRIDINE + 59,5874 % EAU.

9,3	1,01238	0,99531	0,98314	1,686
34,9	0,99520	0,98111	0,98584	1,416
53,45	0,98112	0,96916	0,98780	1,220
62,8	0,97363	0,96232	0,98839	1,161
74,0	0,96410	0,95374	0,98925	1,075

65,797 % PYRIDINE + 34,203 % EAU.

14,0	1,00989	0,98913	0,97944	2,056
34,0	0,99279	0,97385	0,98093	1,907
54,9	0,97341	0,95720	0,98334	1,666
63,0	0,96544	0,95039	0,98441	1,559
73,9	0,95478	0,94077	0,98533	1,467

Digitized by Google

77,836 % PYRIDINE + 22,164 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
12,7	1,00778	0,98837	0,98074	1,926
33,0	0,98905	0,97096	0,98172	1,828
53,55	0,96910	0,95352	0,98392	1,608
62,8	0,95952	0,94504	0,98491	1,509
74,0	0,94802	0,93456	0,98580	1,420

90,0793 % PYRIDINE + 9,9207 % EAU.

9,2	1,00171	0,98993	0,98824	1,176
33,1	0,97805	0,96723	0,98894	1,106
53,45	0,95771	0,94862	0,99051	0,949
63,0	0,94782	0,93929	0,99100	0,900
73,0	0,93741	0,92941	0,99146	0,854

En relevant sur un diagramme (Planche III, fig. 24) les chiffres consignés dans ces tables, on voit que les courbes présentent pour chaque concentration un relèvement vers 70°. En outre, le début de la courbe affecte une allure très particulière : l'inclinaison est d'abord assez faible, puis augmente alors progressivement avec la température de façon à former une large bosse, dont la concavité est tournée vers l'axe des abscisses. Cette particularité se marque bien pour les solutions diluées et mieux encore pour les solutions très concentrées pour lesquelles la courbe, dans son ensemble, est peu inclinée sur l'axe des abscisses ; le phénomène est un peu moins net pour les concentrations intermédiaires pour lesquelles l'escarpement de la courbe est plus accentué.

Les changements intimes que les solutions de pyridine éprouvent par élévation de température semblent donc être assez considérables.

Quinoléine + eau.

La quinoléine pure qui a servi aux déterminations de densité des solutions aqueuses possédait les densités suivantes : 1,10255 à 8°,2, 1,08407 à 32°,1, 1,06725 à 53° et 1,05090 à 73°,5.

Digitized by Google

A titre de comparaison, je citerai les déterminations suivantes faites par d'autres auteurs : 1,1063 à 4°/4° et 1,0930 à 25°/25° d'après Perkin[1] ; 1,1013 à 10°,5, 1,0641 à 57°,6, 1,0233 à 108°,2 et 0,9899 à 149°,8, d'après Bolle et Guye[2] ; 1,0978 à 15°/4°, etc... jusque 0,9489 à 200°/4° d'après Lumsden[3].

Les solutions de quinoléine se comportent d'une façon assez analogue à celles de pyridine, sauf que les phénomènes se trouvent déplacés le long de l'axe des températures : on voit sur le graphique (Planche III, fig. 25) que la courbe décrit un arc à large amplitude, dont la concavité est tournée vers l'axe des abscisses, qui commence à 50° et se continue jusqu'aux environs de 100° ; son point maximum se trouve par conséquent vers 75°. Ceci semble correspondre à la première bosse de la pyridine qui se termine à 55° ; on observe donc de nouveau qu'il y a une certaine relation avec les points d'ébullition des constituants : la pyridine bout à 115°, la quinoléine à 235°.

95,5024 % QUINOLÉINE + 4,4976 % EAU.

$t°$	d $t°/4°$	d_v	$d_v : d$	C_v
7,9	1,10461	1,09779	0,99382	0,618
34,1	1,08389	1,07818	0,99473	0,527
53,5	1,06771	1,06296	0,99555	0,445
61,9	1,06080	1,05637	0,99582	0,418
74,2	1,05052	1,04673	0,99639	0,361
95,4	1,03225	1,02994	0,99776	0,224

89,4406 % QUINOLÉINE + 10,5594 % EAU.

10,7	1,10260	1,08901	0,98767	1,233
32,2	1,08560	1,07386	0,98919	1,081
52,1	1,06873	1,05882	0,99073	0,927
61,0	1,06107	1,05204	0,99148	0,852
70,9	1,05281	1,04445	0.99206	0,794
94,3	1,03130	1,02622	0,99507	0,493

[1] Journ. Chem. Soc., Tr., 1886, 1214.
[2] Journ. chim. phys., 1905, 3.
[3] Journ. Chem. Soc., Tr., 1907, 28.

Digitized by Google

82,3409 % QUINOLÉINE + 17,6591 % EAU.

$t°$	$d\ t°/4°$	d_v^t	$d_v : d$	C_v
8,8	1,10101	1,08254	0,98322	1,678
32,7	1,08118	1,06681	0,98671	1,329
51,85	1,06424	1,05296	0,98940	1,060

Je n'ai pas observé pour la quinoléine de second relèvement de la courbe, analogue à celui que la pyridine présente à 70°; du reste, si ce phénomène se produit également pour les solutions de quinoléine, il ne faut pas s'attendre à l'observer avant la température de 100°, probablement pas avant 110° ou même 120°. Or mes expériences s'arrêtent avant cette température, parce que — en dehors d'autres causes d'erreurs — il y a souvent formation de bulles gazeuses à l'intérieur du pycnomètre, ce qui fausse considérablement les résultats.

Pour la troisième solution soumise à l'examen (82,3409 % quinoléine), le seul résultat bien exact est celui qui se rapporte à la température de 8°,8; il y a en effet démixtion du liquide et formation de 2 couches déjà avant 32°,7, ce qui fait que cette détermination, ainsi que la suivante, ne sont là qu'à titre indicatif. Le manque d'exactitude du résultat se traduit du reste graphiquement en ce que l'on obtient une courbe beaucoup plus escarpée sur l'axe des abscisses que l'on ne pouvait s'y attendre.

Considérations théoriques.

Il s'agit maintenant de voir jusqu'à quel point les faits nouveaux observés et rapportés dans ce qui précède cadrent avec les théories existantes sur la nature de la solution et de montrer ce qu'ils nous apportent de nouveau. Il est donc nécessaire de donner un court aperçu des faits connus jusqu'à présent et des théories émises pour les expliquer.

Digitized by Google

Théorie des hydrates.

Une théorie chimique élaborée par Mendéléeff, celle des hydrates en solution, peut se résumer comme suit :

Lorsque deux liquides, tels que l'eau et l'alcool, se mélangent, ils entrent partiellement en combinaison, le produit de cette combinaison restant en équilibre chimique avec la masse des deux constituants. La composition d'une telle combinaison (hydrate) répond à une formule stœchiométrique ; mais suivant les proportions respectives des deux constituants, le nombre de molécules d'eau par rapport au nombre de molécules d'alcool varie, donnant naissance à autant d'hydrates, comme c'est le cas pour deux substances réagissant chimiquement et se combinant suivant la loi des proportions multiples.

Il trouve que l'alcool et l'eau donnent naissance à trois hydrates, $1\,C_2H_5OH + 12\,H_2O$, $1\,C_2H_5OH + 3\,H_2O$ et $3\,C_2H_5OH + 1\,H_2O$, suivant que les constituants se trouvent mélangés dans les différents rapports indiqués par ces formules.

Mendéléeff n'a jamais pu démontrer objectivement l'existence de ces différents hydrates en les isolant à l'état liquide. Mais en cherchant la courbe de congélation pour les différentes proportions d'eau et d'alcool, il trouve que précisément pour les rapports indiqués plus haut, cette courbe présente des points de rupture caractéristiques.

Mendéléeff s'appuie également sur la courbe des densités des solutions d'alcool et d'eau. En se basant sur ses expériences, faites avec beaucoup de soins de 5 en 5 $^0/_0$, il calcule le coefficient de la densité (s) avec le pourcentage (p), soit $-\frac{ds}{dp}$; autrement dit, le rapport entre l'accroissement de la densité et l'accroissement de la concentration en eau. En traçant le diagramme des dérivées ainsi obtenues, il arrive à une ligne brisée, dont les points de rupture correspondent assez exactement aux points

Digitized by Google

d'inflexion de la courbe de fusion. Pour qu'on puisse mieux se rendre compte de la chose, j'ai reproduit un schéma des tracés de Mendéléeff[1] (voir Planche IV, fig. 29).

En opérant de la même façon pour les solutions d'acide sulfurique dans l'eau, il découvre la présence de quatre hydrates, renfermant respectivement 1, 3, 6 et 150 molécules d'eau pour une molécule d'acide sulfurique[2] (voir Planche IV, fig. 28).

Sp. U. Pickering[3] a repris ces travaux sur l'acide sulfurique en les basant sur de nouvelles déterminations. D'après lui, la dérivée première ne marque pas assez nettement les points de rupture de la courbe correspondant aux différents hydrates; mais la dérivée seconde les accuse avec beaucoup plus de netteté. Il découvre ainsi sur la courbe 16 points de rupture, correspondant à autant de combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau.

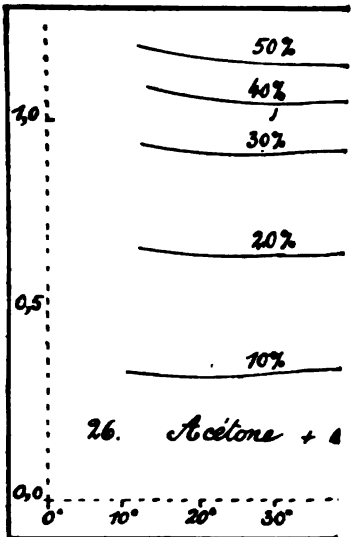
Valeur de la courbe — $\frac{ds}{dp}$.

S. Arrhenius[4], F. Lupton[5], A.-W. Ruecker[6] et Lunge[7] ont soumis les travaux de Pickering à une critique très serrée, et ont démontré que les différences sur lesquelles cet auteur s'appuie pour démontrer l'existence des hydrates sont de l'ordre de la grandeur des erreurs d'expérience. Malgré les répliques de Pickering[8], il est assez aisé de se rendre compte de la faiblesse de la méthode mise en œuvre.

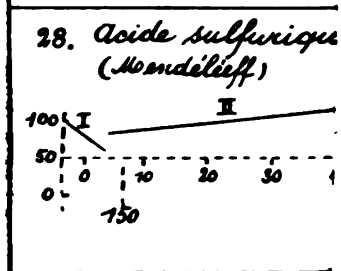
En traçant la courbe de densité d'un tel système (soit alcool-eau ou acide sulfurique-eau), on constate qu'elle se rapproche de

[1] Journ. Chem. Soc., Trans., 1887, 778.
[2] Chemical News, 1889, 278 et Z.f. phys. Chem., t. 1, 1887.
[3] Jour. Chem. Soc., Trans., 1890.
[4] Philos. Magaz., (5), 28, (1889), 36.
[5] Philos. Magaz., (5), 31, (1891), 418.
[6] Philos. Magaz., (5), 32, (1891), 304.
[7] Chemical News, 1892.
[8] Philos. Magaz., (5), 33, (1892), 132.

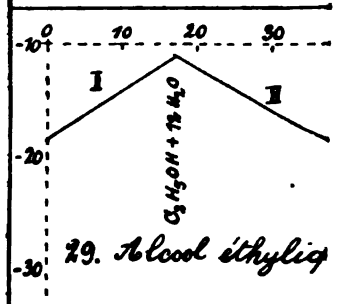
Digitized by Google



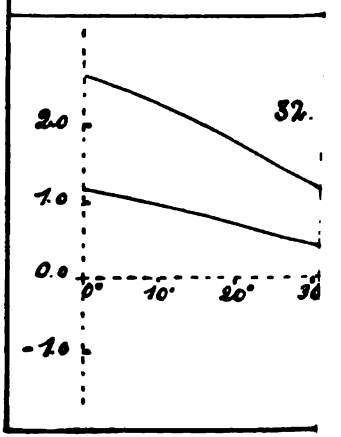
26. Acétone + A



28. Acide sulfurique (Mendéléeff)



29. Alcool éthylique



32.

Digitized by Google

Digitized by Google

la ligne droite et que par conséquent les erreurs d'expériences affectent très fortement son allure : il suffit d'une légère faute de détermination pour changer le sens de sa convexité, ce qui donne lieu à un point de rupture pour la valeur de $-\frac{ds}{dp}$. Comme les pourcentages étudiés restent malgré tout assez distants l'un de l'autre (de 5 en 5 $^0/_0$ pour les mélanges alcool-eau), on comprend qu'il puisse se produire des changements assez nets dans le tracé des valeurs $-\frac{ds}{dp}$, voire ces points d'inflexion très brusques que l'on observe. Si l'on trace la courbe des variations de contraction avec la concentration, on obtient une courbe (voir fig. 3 de mon travail sur le glycol) accusant évidemment d'une façon beaucoup plus nette ces différences : néanmoins, l'examen de cette courbe montre que si elle change de convexité aux environs de 16 $^0/_0$ d'alcool, ce changement est progressif et ne présente rien de brusque. Remarquons que s'il se produisait dans cette zone de concentration un hydrate déterminé, on devrait s'attendre à l'observer pour une teneur de 16,5 $^0/_0$ d'alcool, concentration pour laquelle la contraction est la même à toutes les températures : or, le premier hydrate répondant à la formule $C_2H_5OH + 12\ H_2O$ correspond à une concentration de 17,56 $^0/_0$ d'alcool. Il n'y a donc là qu'une simple approximation, ne permettant pas de tirer des conclusions décisives.

Valeur de la courbe de fusion.

Je crois qu'on a beaucoup exagéré son importance. Il est parfaitement exact que cette courbe présente des points d'inflexion et qu'elle ne correspond jamais à une droite unissant les points de fusion des constituants ; mais on n'a aucune preuve que les composés cristallins que l'on isole répondent à des combinaisons existant également en solution.

Digitized by Google

Sans vouloir nier que de telles combinaisons puissent exister dans des cas bien déterminés, il est à remarquer que des mélanges pour lesquels toute action chimique semble exclue présentent néanmoins des courbes de fusion avec points de rupture très marqués (eutectiques).

A. Dahms a déterminé les courbes de fusion d'une série de mélanges binaires non aqueux[1], ainsi que d'un mélange aqueux[2], et a constaté que tous donnent lieu à des points singuliers correspondant à un mélange eutectique, qui a le point de fusion le plus bas. Il résulte notamment de son étude que :

1° Les mélanges eutectiques ne fournissent pas de cristaux homogènes, mais toujours un mélange mécanique hétérogène, consistant en une solution solide des composants l'un dans l'autre, ou en ces composants eux-mêmes.

La composition de ces mélanges eutectiques ne répond jamais à des rapports moléculaires des constituants (conformément aux idées théoriques émises par l'auteur).

2° Le processus de la fusion des mélanges eutectiques est plus compliqué que dans le cas d'une combinaison chimique définie à cause des surfusions successives qui se produisent.

Miolati (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, 9, 1892, 649) examinant la courbe de fusion de trois mélanges binaires de naphtaline respectivement avec du phénanthrène, du diphénylméthane et de l'anthracène, trouve que chacun de ces mélanges présente une composition pour laquelle le point de fusion est plus bas que le point de fusion de celui des deux corps fondant le plus bas. Mais la position de ce point n'est nullement en rapport avec une composition moléculaire déterminée et donnant lieu à un composé chimique défini. Elle dépend en toute première ligne de la position respective des points de fusion de chacun des corps en présence et de leur chaleur de mélange.

[1] Ann. d. Physik, 54, (1895), 486.
[2] Ann. d. Physik, 60, (1897), 119.

Digitized by Google

Dans une étude importante sur les acides gras, A. Faucon[1] conclut que l'examen des courbes de fusibilité des mélanges d'acide gras et d'eau ne lui a pas permis de conclure à l'existence d'hydrate solide d'acide gras. L'examen microscopique a montré que la glace et l'acide pur sont les seuls solides qui se séparent du mélange par refroidissement.

J'ajouterai que, même dans les cas bien déterminés où certaines substances (aluns, sulfate de cuivre, etc.) donnent avec l'eau des composés répondant à des proportions définies, il faut plutôt considérer ceux-ci comme des *édifices moléculaires* ne se formant qu'à la faveur de la *forme* respective des cristaux et dont l'existence serait liée à l'état solide. Même dans ces cas, rien ne nous permettrait d'affirmer sans plus que ces composés existent aussi à l'état liquide.

Ostwald est également d'avis que cet argument ne suffit pas : à l'occasion d'un référat sur un travail de Wyrouboff[2], il reproche à ce dernier de conclure à l'existence d'un sel sous plusieurs formes au sein de la solution en se basant uniquement sur le fait que ce sel peut cristalliser avec des quantités d'eau différentes[3].

A fortiori, lorsqu'on arrive à démontrer que certains hydrates décrits dans la littérature comme espèces chimiques n'existent pas à l'état solide, est-on obligé d'admettre leur inexistence à l'état liquide. A ce sujet, j'ai cité plus haut les travaux de Dahms et de Faucon et je pourrais multiplier les exemples. Je rappellerai notamment un travail de Barendrecht[4] qui a montré que les mélanges d'alcool et d'eau renfermant jusqu'à 75 % d'eau, c'est-à-dire depuis 0 jusqu'à 99 moles d'eau, ne déposent par refroidissement que de la glace.

L'accord n'existe même guère parmi les partisans de la théo-

[1] Ann. chim. phys., 1910, 70.
[2] Bull. Soc. chim. France, 1901, 105.
[3] Z. phys. Chem., Ref., 37, 626.
[4] Z. phys. Chem., 20 (1896), 234.

Digitized by Google

rie des hydrates : Alexejeff[1] qui admet les hydrates pour une foule de substances (alcools, acides, éther, etc.) démontre l'inexistence de l'hydrate de phénol décrit par Calvert[2] ; Zaitschek[3], à la suite d'une étude sur l'équilibre chimique entre l'acide sulfurique et l'alcool éthylique, conclut que l'alcool et l'acide éthylsulfurique ne forment pas d'hydrates, alors que pourtant il en admet deux pour l'acide sulfurique et l'eau.

En ce qui concerne l'alcool isopropylique, Erlenmeyer[4] a décrit un hydrate de composition $2\ C_3H_7OH + H_2O$; Linneman[5] en a décrit deux de composition : $3\ C_3H_7OH + 2\ H_2O$ et $3\ C_3H_7OH + H_2O$; Ruhemann et Carnegie[6] en ont décrit un de la formule $C_3H_7OH + H_2O$. L'inexistence de tous ces hydrates a été démontrée par Thorpe[7].

Théorie des hydrates de Jones.

Dans une série de mémoires importants, publiés depuis 1900 dans l'*American Chemical Journal*, C. Harry Jones et ses élèves ont mis en avant une modification de la théorie des hydrates, qui d'après ces auteurs rend mieux compte des phénomènes qui se produisent dans les solutions d'acides, de bases et de sels inorganiques.

Jones a étendu les méthodes de mesure connues à un très grand nombre de substances. Ces méthodes consistent dans la détermination de la position des minima des points de fusion et d'ébullition, des rapports entre l'abaissement du point de fusion et la quantité d'eau de cristallisation ; dans la recherche des

[1] Ann. der Physik, 188 (1886).
[2] Bull. Soc. chim., (4), 1865.
[3] Zeit. phys. Chem., 24 (1897).
[4] Ann. d. Physik, 126 (1868).
[5] Ann. d. Physik, t. 136 (1865), 40.
[6] Journ. Chem. Soc., Tr., 1888, 427.
[7] Journ. Chem. Soc., Tr., 1897, 920.

Digitized by Google

points remarquables concernant la densité, la viscosité, la conductibilité électrique, l'indice de réfraction, etc., des solutions.

D'après Jones, l'interprétation et le rapprochement des résultats fournis par ces diverses méthodes permettent de déterminer la composition des hydrates *d'une façon approximative.*

Mendéléeff admettait l'existence d'un certain nombre d'hydrates bien déterminés ; l'acide sulfurique, par exemple, en donne 4, comme je l'ai dit plus haut (ayant respectivement 1, 2, 6 et 150 molécules d'eau pour une molécule d'acide), se formant au sein de la solution lorsque les constituants se trouvent dans les rapports indiqués par ces formules ; *mais entre ces hydrates, il n'en existe pas d'autres.* D'après Jones [1], au contraire, « *un composé tel que $CaCl_2$ peut former tous les hydrates possibles avec l'eau, depuis une ou quelques molécules d'eau jusque finalement 30 molécules* ». La composition de l'hydrate est subordonnée à la concentration de la solution, la température restant la même.

Jones dit « l'hydrate », indiquant par là qu'il penche à admettre l'existence d'un seul hydrate pour une concentration déterminée. Pourtant il ajoute [2] qu'il est toutefois possible que plusieurs hydrates de composition chimique différente existent simultanément dans chaque solution, et que pour l'instant il ne peut se prononcer en faveur de l'une ou l'autre hypothèse.

Ce serait trop sortir du cadre de mon sujet que d'exposer et de discuter ces travaux ; les documents expérimentaux réunis en un livre séparé en 1907 [3] et encore accrus par des mémoires plus récents méritent d'être appréciés comme il convient, vu qu'ils resteront quelle que soit la théorie émise à leur sujet.

Qu'il me suffise de dire qu'il ne m'est pas possible pour l'instant de me servir de ces données pour calculer les contractions (ou

[1] Americ. Chem. Journ., 33, (1905), 584.
[2] Americ. Chem. Journ., 34, (1905), 347.
[3] Washington, 1907, Hydrates in aqueous solutions.

Digitized by Google

dilatations) subies, tant par le volume que par l'indice de réfraction : les travaux de Jones s'étendent presque uniquement sur des substances à point de fusion très élevé, dont on ne connaît pas les constantes à l'état liquide.

En tout cas, d'après les données de Jones lui-même, cette théorie ne me paraît pas encore bien assise. A propos de l'exemple qu'il cite ($CaCl_2$), on peut se demander pourquoi il commence à 1 molécule d'eau pour s'arrêter précisément à 30 molécules ? En d'autres termes, s'il est vrai que deux corps peuvent s'unir suivant un tel nombre de proportions si rapprochées, je ne vois pas pourquoi on n'admettrait pas que *ces deux corps peuvent s'unir dans toutes les proportions possibles, autres que des proportions moléculaires.* Ce n'est qu'en suite d'une idée préconçue que l'on établit des rapports moléculaires qu'aucune des propriétés étudiées ne justifie.

Dans ce qui précède, j'ai exposé succintement les arguments sur lesquels on a cherché à étayer la théorie des hydrates en solution, et j'ai discuté la valeur de ces arguments. Voyons à présent ce qu'on peut tirer des nouvelles méthodes de recherche et des résultats qu'elles m'ont donnés.

I. *Variations de la densité avec la température.*

Pour déterminer l'existence des hydrates en solution, on s'est basé sur la courbe représentant les variations de la densité, mais seulement en fonction de la concentration, la température restant la même. Les points d'inflexion obtenus par le tracé graphique de cette courbe ou de sa dérivée étaient donc censés correspondre à autant de combinaisons définies. En évaluant les changements produits en contraction de volume, on admettait notamment que le maximum de contraction devait en tout cas correspondre à l'existence d'une combinaison définie. Il fallut pourtant bien convenir que :

Digitized by Google

1° Ce maximum ne se marque pas par un point très net, mais par une zone s'étendant entre des limites de concentration assez larges, dont il est difficile de déterminer le point terminal. Il s'en suit que, suivant les observations, les auteurs étaient forcés de conclure — un peu arbitrairement — tantôt à un hydrate, tantôt à un autre, à moins qu'ils n'eussent la franchise de reconnaître que ce maximum ne correspondait pas à des rapports moléculaires simples.

2° Lorsque l'on trace la courbe des contractions à d'autres températures, on constate que la position du maximum varie dans de larges limites. Oudemans (Bonn 1860) avait déjà attiré l'attention sur ce point à propos des solutions d'acide acétique dans l'eau ; la concentration possédant le maximum de contraction est de 81 $^0/_0$ d'acide à 0° et n'est plus que de 76 $^0/_0$ à 40°.

Avant les essais relatés dans la seconde partie de ce travail, on n'avait jamais songé à étudier, pour une même concentration, les variations de la contraction en fonction de la température.

Cette étude, qui s'étend jusqu'à présent sur une vingtaine de solutions aqueuses, montre que l'élévation de la température produit des changements très considérables dans l'allure des courbes de contraction. Les inflexions produites sont même, dans beaucoup de cas, mieux marquées quantitativement que les inflexions à une même température suivant les concentrations.

Il faudrait donc admettre qu'un hydrate déterminé existant à la température ordinaire se transforme par élévation de température successivement en plusieurs autres hydrates. Pour se rendre compte du phénomène, il n'est pas même nécessaire de calculer la dérivée : comme la courbe change plusieurs fois de convexité, on conçoit que la dérivée première, donnant l'accroissement (ou la diminution) de la contraction c en fonction de la température t, — soit donc $\frac{dc}{dt}$ — sera tantôt positive, tantôt

Digitized by Google

négative; qu'elle coupera donc différentes fois l'axe des abscisses en présentant des points de rupture très nets.

Du reste, il convient de rappeler que ces courbes ondulées se produisent non seulement pour les concentrations correspondant à la température ordinaire à des proportions moléculaires, mais également — et avec la même intensité — pour toutes les concentrations intermédiaires.

On possède donc de nouveaux arguments en défaveur de l'existence de combinaisons chimiques définies en solution; ou tout au moins doit-on conclure que, si ces combinaisons existent, il n'est pas possible de déterminer leur nature par l'étude des contractions de volume.

II. *Variations de l'indice de réfraction avec la température.*

Cette étude a conduit exactement au même résultat que l'étude des densités : les courbes exprimant les variations de la contraction de l'indice en fonction de la température sont entièrement superposables à celles des variations de la contraction du volume; et si leur recherche est moins aisée, cela tient uniquement à ce que la contraction de l'indice est moins grande et ne met pas aussi bien en relief les inflexions de la courbe. Mais cette différence est d'ordre purement quantitatif et n'affecte en rien la nature du phénomène.

III. *Etude comparative de la densité et de l'indice de réfraction.*

On peut tirer des données numériques exposées dans le premier chapitre des conclusions fort intéressantes. Il en résulte notamment qu'il faut tout d'abord distinguer entre les corps non dissociés dans l'eau[1] et ceux qui subissent une dissociation électrolytique.

[1] J'ai traité surtout des solutions aqueuses; je toucherai plus loin un mot des solutions non aqueuses (p. 79).

Digitized by Google

A. *Corps non dissociés par l'eau.* — Pour les substances non dissociées au sein de l'eau, les phénomènes sont les plus simples. Sans rien préjuger au sujet de la nature de la transformation produite, on peut dire que les molécules des deux corps se sont arrangées dans le mélange d'une façon nouvelle et donnent lieu à un état d'équilibre différent de celui que chaque liquide possédait avant le mélange. Ces changements se traduisent par une altération des propriétés physiques, notamment en ce qui concerne le volume et l'indice de réfraction.

Il suit maintenant des recherches faites que, pour un système binaire déterminé, *les changements de volume et d'indice de réfraction sont entre eux dans un rapport qui ne varie pas avec la concentration.* Cette constance persiste pour toutes les raies du spectre et pour toutes les températures étudiées. D'une température à l'autre, il y a bien une légère variation, mais elle est faible et a toujours lieu dans le même sens, soit augmentation (cas général), soit diminution (par ex. pyridine); de plus, elle se produit toujours d'une façon *régulière*, sans présenter de points de rupture brusques.

Ce rapport, que j'ai désigné par A (constante de réfraction), *est fonction de l'espèce chimique :* pour un solvant déterminé (eau), le rapport diminue d'une façon constante avec l'augmentation des groupes CH_2 dans une même série organique. Les raisons qui déterminent la grandeur de ce rapport ne sont pas encore connues[1]; mais le fait seul que la constante de réfraction A est la même à toutes les concentrations, rend inadmissible l'hypothèse de l'existence de combinaisons chimiques définies pour des proportions déterminées de substances; on devrait en effet constater des valeurs différentes de A pour ces proportions, puisque j'ai démontré que A est fonction de l'espèce chimique.

B. *Corps dissociés au sein de l'eau.* — Avant de pousser plus avant la discussion théorique des résultats, il est nécessaire

[1] Je reviendrai sur ce point dans la suite (p. 82).

Digitized by Google

d'envisager le cas particulier des corps ionisés, qui donnent pour A des résultats anormaux.

La dissociation électrolytique de certains corps (acides, éthers, etc.) au sein de l'eau est, comme on le sait, une grandeur qui est fonction de la concentration de la solution et qui augmente avec la dilution.

De même que les corps non dissociés, les corps dissociés donnent lieu tout d'abord à des changements moléculaires, se traduisant généralement par une augmentation de la densité et de l'indice de réfraction. Le rapport entre ces changements (A) est également constant tant que l'on s'en tient à des solutions très concentrées. Mais si l'on passe à des solutions de plus en plus diluées, on constate — comme le montrent les données numériques rapportées plus haut — une augmentation croissante de A avec la dilution; ce phénomène est certainement en rapport intime avec la dissociation électrolytique. On n'est pas encore fixé sur le rapport exact dans lequel cette augmentation se trouve vis-à-vis de la dissociation : mes recherches ne sont pas suffisamment avancées à ce sujet, comme je l'ai déjà dit à propos de l'acide isobutyrique. Mais ce qu'il importe de faire observer, c'est que cet épiphénomène, dû à la dissociation, provoque une augmentation *régulière* avec la dilution, ne donnant donc pas de points de rupture brusques permettant de conclure à l'existence de combinaisons chimiques définies.

Si l'on apportait à ces mélanges dissociés une formule de correction éliminant l'influence de la dissociation, on trouverait certainement pour A un nombre constant, invariable avec la dilution, comme c'est le cas pour les corps non dissociés.

IV. *Variations de la chaleur de mélange avec la température.*

La quantité de calories absorbées par suite du mélange de deux corps constitue également une manifestation extérieure des

Digitized by Google

changements moléculaires produits. Mais ici le phénomène se complique en ce sens que l'on ne mesure jamais la chaleur totale, une partie de celle-ci ayant servi à effectuer d'autres travaux au sein du mélange, tels que l'écartement des molécules. L'effet thermique final dépend donc de la différence entre ces divers travaux, si bien que, malgré un dégagement de chaleur dû à de nouveaux arrangements moléculaires, et se marquant par une contraction du volume, il peut arriver que l'on observe une chute du thermomètre. Un tel phénomène peut même se produire pour un système donné suivant les quantités respectives des 2 substances mélangées. Ainsi, d'après Bose[1], si l'on fait, à 0°, des mélanges d'alcool n-propylique et d'eau renfermant de 0 à environ 90 % d'alcool, il y a dégagement de calories, alors que pour les mélanges plus concentrés, il y a absorption de calories. Lorsque la température initiale du mélange est 21°,03, seules les solutions de 0 à 71 % d'alcool donnent une variation thermique positive; pour la proportion de 71 % d'alcool + 29 % eau, il n'y a pas de changement de température; enfin, pour les solutions plus concentrées, il y a absorption de calories. Si l'on opère le mélange à 43°,44, la courbe devient déjà négative à partir de la teneur de 40 % d'alcool, et avant 80° il y a absorption de chaleur pour toutes les concentrations.

Il en résulte que pour une même concentration, le dégagement de calories diminue au fur et à mesure de l'élévation de la température, jusqu'à devenir nul et se changer en une absorption de calories.

Les mélanges d'alcool et d'eau donnent lieu à des phénomènes analogues, bien que moins accusés et se produisant à une température plus élevée.

Ces remarques démontrent qu'il ne peut y avoir parallélisme complet entre la contraction de volume et la chaleur de mé-

[1] Göttinger Nachrichten, Math.-Phys. Klasse, 1906, 290 et Z. f. phys. Chemie, t. 58, 1907.

Digitized by Google

lange. Il est d'autant plus remarquable de constater les résultats intéressants auxquels m'a conduit l'étude des variations de la chaleur de mélange avec la température pour une même concentration.

Dans mon travail sur le glycol et ses solutions aqueuses, j'ai calculé le nombre de calories dégagées par gramme de mélange de 10 en 10 %, et pour 4 températures différentes : 17°, 32°, 55° et 76°. Je vais transcrire ci-dessous les valeurs de la chaleur de mélange aux 4 températures étudiées :

Glycol %	17°	32°	55°	76°	
10 %	2,716	2,257	1,907	1,559	calories
20 %	4,723	4,050	3,444	2,989	»
30 %	5,790	4,976	4,475	4,274	»
40 %	6,443	5,872	5,323	5,008	»
50 %	6,279	5,692	5,176	4,860	»
60 %	5,668	5,127	4,740	4,243	»
70 %	5,161	4,472	4,041	3,745	»
80 %	4,084	3,406	3,092	2,981	»
90 %	2,318	1,957	1,798	1,807	»

Lors de ces recherches, je m'étais contenté de reproduire graphiquement les isothermes donnant les variations avec la concentration, c'est-à-dire les 4 courbes obtenues en joignant les données de ce tableau dans le sens vertical; et je m'étais borné à faire remarquer que ces courbes ne sont pas tout à fait régulières, mais qu'elles présentent des points d'inflexion au voisinage de certaines concentrations.

Mais on peut suivre également les variations de la chaleur de mélange pour une même concentration en fonction de la température en joignant par une courbe les 4 points obtenus par expérience. Les diagrammes (Planche IV, fig. 30 et 31) montrent clairement que les courbes ainsi obtenues reproduisent qualitativement la même allure que les courbes de contraction : dans sa première partie, chaque courbe est descendante, avec une légère convexité tournée vers l'axe des abscisses; puis elle

Digitized by Google

s'aplatit et s'infléchit, et au delà de 50°, c'est sa concavité qui est tournée vers l'axe des abscisses.

J'ai tenu à m'assurer si pareil phénomène se produit également pour les mélanges d'eau et d'alcool.

Les déterminations les plus exactes à ce sujet sont dues à Bose (*loc. cit.*), mais elles ne dépassent pas en général la température de 45°, qui est trop basse pour l'observation des inflexions dans la courbe. Bose a pourtant fait quelques essais aux environs de 75°, que j'ai pu interpoler pour deux mélanges : un à 85 % d'alcool et l'autre à 95 % d'alcool.

On obtient ainsi le tableau suivant :

Alcool %	0°	5°	10°	15°	20°	25°
85 %	2,69	2,51	2,31	2,06	1,80	1,52 calories
95 %	1,19	1,08	0,96	0,83	0,69	0,55 »

	30°	35°	40°	45°	74°	
85 %	1,22	0,88	0,51	0,13	—1,69	calories
95 %	0,41	0,26	0,10	—0,06	—0,74	»

En se rëportant au diagramme (Planche IV, fig. 32) qui reproduit graphiquement ces données numériques, on constate que les courbes, après être descendues d'une manière croissante, s'aplatissent au delà de 55°, et présentent cette ondulation caractéristique des courbes de contraction. Le phénomène est moins accusé qu'avec les mélanges d'eau et de glycol, mais il l'est également moins en ce qui concerne les contractions de volume.

Alors que pour le système glycol-eau, la courbe se maintient constamment au-dessus de l'axe des abscisses, on observe pour le système alcool éthylique-eau une absorption de chaleur à partir de 46° pour le mélange à 85 % et à partir de 42° pour le mélange à 95 %. Ceci corrobore les remarques faites ci-dessus, à savoir que la chaleur de mélange est la résultante d'une série de phénomènes et ne suit pas directement les variations de

Digitized by Google

la contraction de volume, comme le fait par exemple l'indice de réfraction.

D'autres constatations du même genre peuvent être faites à ce propos, notamment que pour les solutions renfermant moins de 16,5 % d'alcool, la chaleur de mélange diminue avec la température, alors que la contraction de volume augmente avec ce même facteur.

En raison même de ces quelques divergences, on est obligé de convenir que les inflexions des courbes de contraction du volume et de l'indice de réfraction répondent à un changement moléculaire bien réel, puisqu'on retrouve ces inflexions très nettement accusées dans les variations de la chaleur de mélange, malgré l'action perturbatrice de phénomènes secondaires.

Dans le même travail de Bose, on trouve quelques essais à haute température au sujet des chaleurs de mélange du système alcool n-propylique + eau. Ces données se rapportent à des solutions à 5 et à 10 % d'alcool.

Alcool %	0°,00	31°,03	43°,44	79°,7
5 %	3,00	2,05	0,95	—0,55 calories
10 %	5,64	3,68	1,55	—1,60 »

Les courbes obtenues en transcrivant graphiquement ces données numériques (Planche IV, fig. 33) montrent, comme pour l'alcool éthylique, des irrégularités à partir de 55° à 60°. Comme pour le système alcool éthylique + eau, les chaleurs de mélange deviennent négatives à partir d'une certaine température (60° environ); il est donc à prévoir qu'il en est de même pour tous les termes de la série des monols.

Réciproquement, on peut en déduire que les courbes de variation de la contraction (aussi bien pour le volume que pour l'indice de réfraction) présenteront pour les mélanges aqueux de tous les monols des irrégularités semblables, telles que je les ai observées pour les solutions d'alcool éthylique et d'alcool isoamylique.

Digitized by Google

Il en résulte que la détermination des chaleurs de mélange à différentes températures constitue un excellent moyen de reconnaître et de mettre en évidence les transformations moléculaires au sein d'une solution. Mais cette détermination n'est pas d'une application aussi générale et aussi facile que la détermination de la densité ; les essais sont plus longs et surtout très délicats aux températures élevées. C'est ce qui explique que, en dehors de mes essais sur le glycol et ceux de Bose sur les alcools éthylique et propylique, il n'existe à ma connaissance aucun autre mélange étudié entre des limites de températures suffisamment étendues pour venir confirmer cette découverte. Aussi serait-il très intéressant de multiplier les exemples et de faire sur quelques systèmes bien choisis, tels que acétone + eau, pyridine + eau, etc. des déterminations analogues à celles que j'ai faites pour les mélanges glycol + eau.

De tels essais sont de nature à débrouiller l'action calorifique des différents facteurs entrant en jeu lors du mélange de deux corps : on arriverait peut-être à démontrer jusqu'à quel point les chaleurs de dilution, de dissociation électrolytique, etc., sont des fonctions simples de la température, et qu'elles n'altèrent que la *position* et non pas l'*allure* des courbes dont les points d'inflexion proviendraient de changements dans l'association des molécules.

Essai d'une théorie générale des solutions.

Dans tout ce qui précède, je me suis efforcé de montrer qu'aucun des moyens d'investigation employés pour chercher la structure des solutions ne permet pour le moment d'affirmer l'existence de combinaisons chimiques définies, provenant de l'union des deux constituants suivant des proportions moléculaires bien déterminées.

Si l'on ne peut obtenir des partisans de la théorie des hydrates

Digitized by Google

qu'ils renoncent à en admettre l'existence (beaucoup d'auteurs ne s'y rallient que faute d'une meilleure explication), je crois pourtant pouvoir indiquer vers quelle voie on doit se diriger pour trouver une théorie qui rende compte des phénomènes observés.

Le fait important dont il s'agit avant tout de bien se pénétrer, est que, d'après mes recherches, il ne paraît pas exister de différence essentielle entre les solutions aqueuses pour lesquelles on a toujours admis l'existence d'hydrates (acides organiques), celles pour lesquelles cette existence est admise par les uns et mise en doute par d'autres (alcools, acides gras), et celles enfin pour lesquelles, de l'avis de tous les auteurs, il ne se forme pas d'hydrates (aniline, phénol).

A la suite de leurs études sur la tension superficielle moléculaire, Ramsay et Shields[1] ont démontré qu'à l'état liquide certains corps étaient *associés,* que leur grandeur moléculaire est plus considérable que celle qui est représentée par la formule chimique. Ils calculent d'après leur méthode le degré d'association des alcools, de l'eau, des acides, etc.

C'est De Heen qui, le premier[2], a émis l'hypothèse que la «dissociation physique» de l'eau, c'est-à-dire la dépolymérisation des molécules complexes en molécules simples, est accompagnée d'une *diminution de volume* venant à l'encontre de l'augmentation de volume qui se produit pour tous les liquides par élévation de température. Lorsque la première de ces actions l'emporte sur la seconde, le liquide augmente de densité par élévation de température: c'est ce qui se produit pour l'eau entre 0° et 4°.

Environ 20 ans plus tard, Van Laar[3] a émis la même hypothèse et montré que les liquides associés ne deviennent normaux que lorsque toutes leurs molécules sont dissociées en molécules

[1] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1893, p. 1089 et Zeitschr f. phys. Chem., 15, 106.
[2] Acad. Roy. de Belgique, mémoires cour. et autres mém., 1880, pages 48 et 49.
[3] Zeitschr. f. phys. Chemie, 31, p. 1 (1899).

Digitized by Google

simples. Pour l'eau (ainsi que pour l'alcool éthylique, qui est associé de la même façon), cela ne se produit qu'à partir de 200° environ[1].

Van Laar est même parvenu, en partant des changements de volume subis par les mélanges d'eau et d'alcool à mesurer pour chacun des deux corps la contraction à laquelle donne lieu la transformation de molécules complexes en molécules simples. Il trouve que, chaque fois qu'une mole d'eau — soit 18 grammes — passe de $(H_2O)_2$ à l'état de 2 H_2O, il y a contraction de 8,44 centimètres cubes; pour l'alcool éthylique, la réaction $(C_2H_5OH)_2 \rightleftharpoons 2\ C_2H_5OH$ est accompagnée d'une contraction de 2 centimètres cubes par mole, soit donc pour 46 grammes.

On voit par ces chiffres que la contraction de dépolymérisation est tout particulièrement grande dans le cas de l'eau; aussi n'est-il pas étonnant de trouver chez ce corps un maximum de densité. Mais la présence de ce maximum pour l'eau ne constitue qu'une différence quantitative avec les autres liquides: pour ceux-ci la contraction due à la dépolymérisation des molécules étant moins accusée, elle n'arrive jamais à compenser la dilatation par la chaleur. On a recherché si des liquides autres que l'eau ne présentaient pas de maximum de densité au voisinage de leur point de fusion; des expériences de cette espèce ont été faites notamment pour les alcools et d'autres corps associants par Timmermans[2], l'analogie de ces corps avec l'eau permettant d'en supposer l'existence. Mais l'inexistence d'un tel maximum pour les alcools n'est qu'une question de fait et nullement une impossibilité théorique; il n'y aurait rien d'étonnant à ce qu'on trouve un autre liquide se comportant comme l'eau sous le rapport de la densité.

En traçant graphiquement la courbe des volumes en fonction

[1] A la température ordinaire (20°), les $^4/_5$ des molécules sont à l'état complexe, et vers 100° encore les $^3/_5$. Cette dissociation n'est donc pas dans un rapport simple avec la température.

[2] Bull. de la Soc. chim. Belg., 1907, 395.

Digitized by Google

de la température, on observe toujours pour les liquides associés que la première partie de la courbe tourne sa convexité vers l'axe des abscisses et qu'à partir d'une certaine température seulement, elle s'escarpe davantage et devient presque une droite.

Malgré le petit nombre de données que je possède actuellement au sujet des solutions non aqueuses, il semble bien que les considérations de De Heen et de Van Laar pourront servir de base à l'explication des phénomènes qui se produisent dans les mélanges binaires.

Je vais tâcher d'esquisser cette théorie dans ses grandes lignes :

A. Lorsqu'on mélange 2 liquides non associés (donc à molécules simples), 2 cas peuvent se présenter :

1. Les molécules des constituants n'ont pas de tendance à s'associer ; dans ce cas, toutes les propriétés, et notamment la densité du mélange, sont une moyenne entre les propriétés des constituants.

2. Les molécules des corps en présence ont une tendance à former entre eux des complexes ; dans ce cas, il y a dilatation, donc diminution de la densité. Une élévation de température produira une dilatation plus forte si l'association augmente, plus faible, si l'association diminue avec ce facteur.

En réalité, on constate toujours, même chez les corps entre lesquels toute action réciproque semble exclue, un changement de volume, si léger soit-il ; il n'est pas dû uniquement à la présence éventuelle d'impuretés en petites quantités, mais aussi à ce que tous les liquides sont quelque peu associés et peuvent par conséquent passer à l'état de molécules plus simples (contraction) et s'associer entre eux (dilatation).

B. Lorsque les liquides mélangés ont des molécules complexes, 2 cas peuvent également se présenter :

1. Les molécules sont de constitution très semblable et n'ont

Digitized by Google

pas de tendance à s'associer (ex. : mélange d'alcool méthylique et d'alcool éthylique). Dans ce cas, les changements survenus sont pour ainsi dire nuls et les propriétés du mélange sont une moyenne entre les propriétés des constituants.

2. Les molécules des corps en mélange ont une constitution différente et ont une tendance à s'associer. La formation d'une association de molécules d'espèces différentes entre elles suppose une dépolymérisation préalable des molécules complexes de chacun des constituants en molécules plus simples ; ou, si l'on veut, l'addition d'un corps étranger à un liquide fait varier son degré de dissociation, au même titre que le fait par exemple l'élévation de température[1]. Les 2 facteurs, association et dissociation, donnant lieu à des changements de volume en sens opposé, il suit de là que l'état final du mélange résulte de la prédominance de l'une ou l'autre de ces actions.

Comme il a été dit plus haut, l'eau est le corps dont la dissociation des molécules complexes en molécules simples donne lieu à la contraction de volume la plus forte; il n'est donc pas étonnant que c'est ce facteur qui l'emporte dans presque tous les mélanges aqueux et qu'il se produit généralement une contraction de volume. Je dis généralement, car ce n'est pas une règle absolue, et l'on a vu plus haut des exemples où l'action associante d'un corps l'emporte sur l'action dissociante qu'il exerce vis-à-vis de l'eau (iodure d'éthyle, m-crésol au delà de 30°, aniline au delà de 70°, etc.).

Influence de la concentration. A une température déterminée, on constate que la contraction (ou dilatation selon le cas) augmente avec la concentration, passe par un maximum pour une teneur déterminée, puis décroît de nouveau vers l'autre constituant pur. Ceci n'est pas fait pour nous étonner, vu qu'il semble assez naturel d'admettre que les changements de volume attei-

[1] C'est en somme ce qui a été exprimé d'une autre facon par De Heen (loc. cit.) et par H. Witt (Z. phys. Chem., Ref. 37, 1901).

Digitized by Google

gnent un maximum quand la masse active des constituants l'un par rapport à l'autre est la plus grande.

On remarquera toutefois que les isothermes obtenus ne sont pas symétriques par rapport à un maximum qui correspondrait à des quantités égales en poids ou en moles; il se produit au contraire des points d'inflexion, sur lesquels précisément on a échafaudé la théorie des hydrates. Mais la dissociation et l'association des molécules n'est pas nécessairement une fonction *simple* de la concentration; et, comme Van Laar l'a déjà fait remarquer au sujet des mélanges d'eau et d'alcool (*op. cit.*, p. 8), les constantes de dissociation de chacun des corps sont différentes selon qu'il se trouve dans un milieu riche en eau ou riche en alcool. Cette proposition peut être étendue à tous les mélanges binaires examinés.

Influence de la température. Lorsque la température change, les 2 facteurs en présence — dissociation des molécules de chaque corps, association des molécules des 2 corps entre elles — poursuivent chacun leur marche propre et, suivant la prédominance de l'un ou de l'autre, ce sera une courbe ascendante ou descendante qui marquera les variations de la contraction avec la température. Les inflexions ou bosses observées au voisinage de certaines températures seraient dues à ce que l'action de dissociation de l'un des constituants l'emporte relativement à sa faculté d'association; quant aux minima de contraction, ils correspondraient aux minima de dissociation ou maxima d'association. Ce n'est qu'à la température où les deux corps en mélange auraient toutes leurs molécules à l'état simple que les changements de volume seraient nuls, c'est-à-dire vers 200° pour les mélanges d'eau et d'alcool.

Pour un même système binaire, on observe généralement que ce sont les solutions riches en eau dont les courbes de contractraction sont le moins inclinées sur l'axe des abscisses, alors que pour les mélanges renfermant moins d'eau, la courbe descend

Digitized by Google

plus rapidement. Dans certains cas même, il y a augmentation de la contraction avec la température pour les solutions diluées (alcool éthylique à moins de 16 %, etc.), alors que la contraction subit une forte diminution pour les solutions concentrées. Ce fait vient encore confirmer que le degré de dissociation physique est différent suivant la masse active de chaque composant.

Le nombre de données relativement restreint que je possède sur les solutions non aqueuses m'empêche d'en parler d'une façon suffisamment générale. Je rappellerai ce que j'ai déjà dit à leur propos, à savoir qu'elles semblent obéir aux mêmes lois que les solutions aqueuses. Toutes les particularités observées lors des changements de volume ne sont pas propres à l'eau, à laquelle on a souvent tendance à assigner une place trop particulière parmi les liquides. C'est donc très probablement à leur qualité de liquides associés que les alcools doivent à ce point de vue leur analogie avec l'eau.

L'association que les molécules des corps différents forment entre elles au sein de la solution semble bien être une action de même nature que l'association des molécules d'un même corps entre elles. Si l'on admet avec Van Laar que l'expression $(H_2O_6) \rightleftharpoons 6H_2O$ répond à une réaction d'équilibre chimique, on peut admettre qu'il en est de même pour les actions réciproques des molécules des liquides en mélange.

Il est évidemment assez oiseux de discuter si c'est l'épithète de physique ou de chimique qui convient à ces sortes de phénomènes, d'autant plus que l'on peut trouver tous les degrés entre une action physique nettement définie et une réaction chimique bien évidente. Si l'on préfère le premier terme, il faudra faire remarquer que les changements survenus dans les propriétés à la suite du mélange sont souvent assez considérables et qu'un mélange d'eau et d'alcool, par exemple, diffère assez notablement d'un mélange de deux alcools. Si l'on préfère au contraire la dénomination de phénomène chimique, il importe alors de le

Digitized by Google

distinguer d'un phénomène chimique véritable, en faisant ressortir que les « combinaisons » formées ont une existence assez fugitive, intimement liée aux conditions de concentration, de température, de pression, etc., et qu'elles ne sont pas isolables à l'état de pureté.

On conviendra néanmoins qu'il est difficile de se faire à l'idée qu'il doit exister dans la solution une série de combinaisons *différentes suivant la concentration*, alors que j'ai démontré que A, rapport entre la contraction de la densité et la contraction de l'indice de réfraction, est absolument constant, quelle que soit la teneur de chaque constituant; et que j'ai fait voir, d'autre part, que cette grandeur de A est essentiellement constitutive, qu'elle change lorsqu'on se trouve en présence d'un corps à grandeur moléculaire différente.

Cette constatation cadre donc mal avec les attributs que l'on est habitué à attacher au mot *chimique* et surtout aux combinaisons chimiques *définies;* si l'on veut pourtant conserver aux phénomènes de solution le qualificatif de chimique afin de rappeler qu'ils sont justiciables des lois des équilibres, il faudra les considérer comme des combinaisons chimiques se faisant suivant des *proportions indéfinies* (voir ce que j'ai dit à propos de la théorie des hydrates de Jones); les quantités respectives des constituants entrant en association sont réglées par les conditions de température, de pression, de concentration, etc.

Une telle supposition ne présente rien d'excessif; en effet, si l'on s'en rapporte aux recherches récentes sur les substances colloïdales, on constate que leur étude tend à montrer qu'il s'agit la de combinaisons qui ne sont pas justiciables de la loi des proportions définies. Pour ne citer qu'un seul exemple, le chlorure d'argent, devenu noir par insolation, ne répond plus à une composition moléculaire définie : elle est intermédiaire entre celle qui répond à la formule AgCl et celle qui répondrait à la formule d'un sous-chlorure Ag_2Cl hypothétique. Et pourtant un tel

Digitized by Google

corps existe en tant qu'espèce chimique définie d'une façon beaucoup plus certaine que les hydrates hypothétiques en solution que l'on n'a jamais pu isoler.

Dissociation électrolytique. — Le terme *dissociation* que j'ai employé (à la suite d'autres auteurs) pour désigner la transformation en molécules simples des molécules complexes des corps associés, ne doit en rien être confondu avec la dissociation électrolytique.

Je rappellerai, en effet, que tous les mélanges binaires étudiés dans le présent travail renferment au moins un constituant associé, et pourtant la valeur de la constante de réfraction A, ne change pas plus avec la concentration qu'avec la température, tant que l'on n'a pas affaire à des électrolytes.

Mais dans le cas où il y a une dissociation électrolytique bien établie, on constate une augmentation croissante de A avec la dilution, augmentation qui dépasse de beaucoup les légères variations qui peuvent se produire avec les corps non dissociés.

Il est bien difficile de se rendre compte des raisons qui produisent cette augmentation, parce que l'on ne possède pas de renseignements sur les propriétés de la matière à l'état ionisé, comme je l'ai déjà fait observer. On ne sait pas, par exemple, en quoi la densité d'une solution ionisée diffère de la densité de cette même solution supposée non ionisée.

Mais ce fait acquis de l'augmentation de A avec la dilution pour les solutions susceptibles de conduire le courant électrique montre qu'il s'est produit au sein du mélange des *transformations affectant profondément l'état de la matière.* L'observation d'anomalies que ces mêmes solutions révèlent par cryoscopie et par ébullioscopie avait conduit Arrhenius à formuler sa célèbre hypothèse de la dissociation de ces corps en ions; et je dois dire que je ne vois pas bien quelle autre hypothèse on pourrait faire pour expliquer une altération profonde d'un corps tel

Digitized by Google

que HCl, autre que de supposer qu'il se transforme en ses composants H et Cl, et quitte à attribuer à chacun de ces « ions » des propriétés qui diffèrent autant de la combinaison HCl que des molécules H_2 et Cl_2.

On a cherché assez récemment (Kahlenberg) à démontrer que la faculté de conduire le courant électrique n'était pas subordonnée à l'ionisation, en ce qui concerne les solutions non aqueuses; mais lorsqu'on s'en tient à l'eau comme solvant, il faut reconnaître que mes expériences sur la densité et l'indice de réfraction des solutions ne viennent que confirmer l'hypothèse d'Arrhenius.

* * *

Il serait d'un grand intérêt de voir jusqu'à quel point on peut expliquer que dans un mélange binaire le rapport existant entre les changements de volume et les changements d'indice de réfraction est une grandeur dépendant essentiellement de la nature des deux corps en présence; en d'autres termes, chercher pourquoi et comment varie A.

Pour cela, il faudrait commencer par se rendre compte comment, dans un liquide pris isolément, varie l'indice de réfraction lorsqu'on fait varier le volume. Cette recherche peut se faire par différents moyens.

I. — *Influence de la pression extérieure sur la densité et sur l'indice de réfraction.*

Les premières recherches expérimentales dans cette voie remontent à Jamin [1], à Mascart [2] et à Quincke [3]; mais ces essais

[1] Ann. Chim. Phys., 52.
[2] Comptes rendus, 78 et Ann. de Pogg., 153.
[3] Ann. d. Physik, 19 (1883).

Digitized by Google

manquent parfois de l'exactitude requise, ce qui n'est pas étonnant, eu égard aux nombreuses difficultés expérimentales qu'il faut vaincre.

Mais les recherches très précises de Zehnder[1] sur l'eau et de Rœntgen et Zehnder[2] sur une série d'autres liquides nous ont mis en possession d'un matériel expérimental très exact.

La compressibilité était déterminée à différentes températures par un piézomètre sous une pression de 8 atmosphères environ; les changements de l'indice de réfraction par la méthode du réfractomètre interférentiel de Jamin. Dans cette méthode, on ne fait varier la pression que de fractions d'atmosphère.

Examinons d'abord les résultats obtenus pour l'eau. — Rœntgen donne (p. 22) le nombre 46,2 pour $\mu\ 10^6$, c'est-à-dire qu'en supposant par exemple une pression de 10 atmosphères (pour rester dans les limites des expériences), le changement de volume sera *0,0462* $^0/_0$ du volume primitif à la température de 19°,4. — D'autre part on trouve (p. 41 du travail de Rœntgen et Zehnder) que les changements de l'indice de réfraction pour l'eau à cette température, soit $(n_1 - n)\ 10^6$ sont 15,12 par atmosphère de pression. L'indice de réfraction de l'eau étant 1,33345[3] à 19°,4 (*loc. cit.*, p. 48), il en résulte qu'une pression de 10 atmosphères donnera un indice = 1,3336012[3].

Le rapport entre l'indice de réfraction avant pression et l'indice après pression est $\frac{1,33345}{1,3336012} = 0,999887$; il y a donc eu une contraction de l'indice de réfraction de *0,0113* $^0/_0$.

[1] Inaug.-Diss., Giessen, 1887.

[2] Ann. d. Physik, 1891, p. 1 et p. 24.

[3] En donnant l'indice de réfraction avec 5 décimales, on atteint la limite de l'exactitude possible au moyen des réfractomètres ordinaires; mais la méthode des interférences permet une approximation plus grande dans la détermination de la *variation* subie par l'indice. Donc, étant donné l'indice de réfraction à la pression ordinaire avec 4 ou 5 décimales, on peut calculer l'indice à la nouvelle pression avec 7 décimales, la dernière seule étant douteuse.

Digitized by Google

Enfin, le rapport entre la contraction de volume et la contraction de l'indice de réfraction est $\frac{0,0462}{0,0113} = 4,088$ à 19°,4.

Il en résulte que lorsqu'on fait subir à l'eau une variation de volume, elle est accompagnée d'une variation de l'indice de réfraction 4 fois moindre environ.

En faisant un calcul analogue en partant des nombres de Quincke, on obtient $\frac{0,04614}{0,0116} = 4,012$ à 20°,42.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
H_2O	19°,4	46,2	0,0462	1,33345	15,12	1,3336012	0,999887	0,0113	*4,088*
CH_3OH	17°,6	119,5	0,1195	1,32997	41,05	1,3303805	0,999691	0,0309	*3,867*
C_2H_5OH	19°,3	111,4	0,1114	1,36206	42,14	1,3624814	0,999691	0,0309	*3,605*
C_3H_7OH *n*	17°,6	96,9	0,0969	1,38677	39,3	1,3871630	0,999717	0,0283	*3,424*
C_3H_7OH *i*	17°,45	103,2	0,1032	1,37985	41,18	1,3802618	0,999702	0,0298	*3,467*
C_4H_9OH *n*	17°,5	90,5	0,0905	1,40075	38,2	1,4011320	0,999727	0,0273	*3,315*
C_4H_9OH *i*	18°,1	98,4	0,0984	1,39703	41,16	1,3974416	0,999705	0,0295	*3,341*
$C_5H_{11}OH$ *i*	17°,6	90,4	0,0904	1,40893	39,1	1,4093210	0,999724	0,0276	*3,275*

Dans le tableau ci-dessus, j'ai réuni les résultats que l'on obtient pour l'eau et la série des monols saturés ; les calculs ont été faits d'après les données de Rœntgen et Zehnder (*loc. cit.*) de la même façon que pour l'eau. Les différentes colonnes représentent : I = la formule du liquide examiné ; II = la température des essais ; III = le coefficient de compressibilité par atmosphère de pression ; IV = la grandeur de la contraction de volume C_V, (pour une pression de 10 atmosphères), exprimée en $^0/_0$ du volume primitif ; V = l'indice de réfraction à t° et à la pression ordinaire ; VI = le changement d'indice de réfraction $(n_1 - n)\ 10^6$ par atmosphère de pression ; VII = l'indice de réfraction après action d'une pression extérieure de 10 atmosphères ; VIII = le rapport entre l'indice de réfraction avant et l'indice après compression, soit $\frac{n}{n_1}$; IX = la « contraction de l'indice de réfraction », subie à la suite de la pression, exprimée

Digitized by Google

en $^0/_0$ de l'indice primitif, soit $\frac{n - n_1}{n}$; enfin X = le rapport entre la contraction de volume et la contraction de l'indice de réfraction, soit $\frac{C_v}{C_n}$.

On voit par l'inspection de ce tableau que la grandeur du rapport A pour un liquide déterminé diminue lorsqu'on avance dans une série organique, c'est-à-dire lorsqu'on passe à des corps ayant un volume moléculaire plus grand. Pourtant la diminution du rapport A ne se fait pas d'une quantité constante pour chaque groupe CH_2: la différence devient plus faible entre les termes élevés de la série.

Ces observations offrent une parenté bien évidente avec les résultats que j'ai obtenus lors de l'étude des mélanges binaires, dont un des constituants était l'eau, l'autre constituant étant successivement un des termes des monols saturés. Là aussi, il y avait diminution de A avec les termes supérieurs de la série, mais cette diminution était plus rapide: les nombres obtenus pour A avec les systèmes binaires ne sont pas des moyennes entre la valeur de A pour l'eau et pour le monol considéré. Pourtant, pour les mélanges d'eau avec l'alcool méthylique, j'ai trouvé que A était égal à 4,1, nombre qui se rapproche assez sensiblement de la moyenne des valeurs de A obtenues pour l'eau et l'alcool seuls; mais ce n'est plus le cas pour les autres termes de la série.

Toutefois ceci n'offre rien d'étonnant, puisque j'ai considéré des liquides purs dans un cas, des mélanges binaires dans l'autre; ensuite il est bon de faire remarquer que:

1° Les changements de volume et d'indice produits par une pression extérieure sont très faibles en comparaison des changements qui se produisent lors du mélange.

2° Les calculs que j'ai faits ci-dessus dépassent déjà — tout au moins en ce qui concerne l'indice de réfraction — les limites

Digitized by Google

de pression entre lesquelles les expériences ont été faites, et le rapport A ne reste pas nécessairement le même lorsqu'on augmente considérablement la pression.

3° On pourrait également faire remarquer que, s'il se produit dans un mélange d'eau et d'alcool une association entre les molécules, celle-ci aura pour résultat d'augmenter le volume moléculaire résultant et par conséquent de donner un nombre plus faible pour A.

Pourtant je ne voudrais pas attribuer trop d'importance à cette explication, non seulement parce que dans ce cas, la grandeur de A est plus élevée pour les mélanges $CH_3OH + H_2O$ que ce que l'on pouvait attendre, mais surtout parce qu'il est peu prudent de généraliser en l'absence de données sur d'autres séries organiques; les diols et les cétones notamment seraient très intéressants à être étudiés à ce point de vue.

Du reste, il est peu probable qu'on puisse arriver à se rendre un compte exact des phénomènes produits lors du mélange de 2 corps par la simple conception d'un changement de la pression interne des 2 fluides, qui serait analogue au changement produit par une pression extérieure et qui serait soumise aux mêmes lois. S'il est vrai que la grandeur de cette pression interne entre en ligne de compte pour une certaine part, il n'en est pas moins vrai que l'hypothèse de la dissociation des molécules complexes en molécules simples (voir p. 74) est plus plausible que la supposition de l'augmentation de la pression interne de plusieurs centaines, voire même de plusieurs milliers d'atmosphères qui se produirait en suite d'un simple mélange de 2 corps tels que l'eau et l'alcool.

Qu'il me suffise pour l'instant de constater l'analogie frappante qui existe entre les valeurs de A obtenues par pression extérieure sur un liquide et la valeur de A pour les mélanges binaires étudiés dans ce travail : la détermination de ces 2 grandeurs m'a donné des résultats dans le même sens, bien qu'ils ne soient pas

Digitized by Google

complètement superposables quantitativement. Cette analogie se poursuit même dans certains détails : j'ai remarqué que pour les solutions aqueuses, la grandeur de A est toujours un peu plus élevée pour les isomères ramifiés que pour les produits normaux à chaînon unique ; Lossen[1] a montré que le volume moléculaire des isomères est toujours un peu plus élevé (1 à 2 $^0/_0$) que celui des dérivés normaux. Dans le calcul de la grandeur de A (obtenue par compression), ce fait se vérifie également pour les alcools propyliques et butyliques. Il donne en même temps une idée de l'exactitude à laquelle Zehnder et Rœntgen ont su arriver malgré la petitesse des quantités qu'il s'agissait de mesurer.

La série des monols saturés est la seule qui ait été étudiée complètement au point de vue qui nous intéresse ici. D'autres liquides isolés ont été examinés et je vais également transcrire les résultats que l'on obtient en partant de ces données.

I	II	III	IV	V	VI
$(C_2H_5)_2O$	8°,15	163,8	0,1638	1,35978	61,67
CS_2	18°,05	89,5	0,0895	1,62970	65,0
C_6H_6	17°,9	91,7	0,0917	1,50297	50,0

I	VII	VIII	IX	X
$(C_2H_5)_2O$	1,3603967	0,999547	0,0453	*3,616*
CS_2	1,630350	0,999601	0,0399	*2,243*
C_6H_6	1,503470	0,999667	0,0333	*2,753*

Ether éthylique. — Sans vouloir attribuer à ce fait une signification particulière, il est néanmoins curieux de constater que l'éther donne à peu près la même valeur pour A que l'alcool éthylique. En calculant d'après les données de Quincke, on trouve pour l'éther $\frac{0,14265}{0,03784} = 3,770$ comme valeur de A.

Sulfure de carbone. — Je ne puis ici comparer cette valeur très basse de A avec des nombres obtenus pour des systèmes bi-

[1] Lieb. Ann., 214 (1882).

Digitized by Google

naires, faute de données expérimentales sur les solutions de CS_2. Il est à supposer que si l'on arrivait à pouvoir faire des déterminations avec un mélange d'eau et de CS_2 (liquides malheureusement peu miscibles), on trouverait pour A un nombre plus petit que 2,243.

Benzol. Comme pour le CS_2, je ne puis comparer la valeur obtenue pour A avec celle du benzol en solution. Je ferai pourtant remarquer que le nombre 2,753 est beaucoup plus petit que ceux obtenus pour les alcools. Si je n'ai pas de données sur les solutions de benzol, j'en possède sur son dérivé aminé, l'aniline, qui possède également une valeur de A très faible (1,57).

Tels sont les liquides examinés jusqu'à présent par Rœntgen et Zehnder au point de vue des variations de la densité et de la réfraction par une pression extérieure. Les déductions que j'ai tirées de ces données montrent, malgré leur petit nombre, tout l'intérêt qu'il y aurait à poursuivre des recherches dans cette voie.

Pour ne négliger aucune des sources qui nous sont actuellement fournies par la littérature existant à ce sujet, je vais également ajouter ici les résultats que l'on obtient en partant des expériences de Quincke *(loc. cit.)*. Pour les liquides qui ont été examinés dans la suite par Rœntgen et Zehnder, je citerai les résultats de Quincke : eau = 4,012 à 20°,42 ; alcool éthylique = 3,813 à 20°,18 ; éther éthylique = 3,770 à 18° ; sulfure de carbone = 2,403 à 15°.

Pour la glycérine, Quincke trouvait une compressibilité 10^6 = 25,09, d'où la contraction de volume pour 10 atmosphères de pression est 0,02509 $^0/_0$. Pour les changements d'indice de réfraction, l'auteur trouve Y = 18,17 (raie D), d'où l'on tire pour valeur de $(n_1\text{-}n)\ 10^6 = 10{,}7$. L'indice de réfraction, qui est de 1,4689 à la pression atmosphérique, devient 1,469007 sous 10 atmosphères. Le rapport $\frac{n}{n_1}$ est 0,999927, d'où il résulte

Digitized by Google

que la contraction de l'indice de réfraction est 0,0073 $^0/_0$. Enfin, en divisant la contraction du volume par celle de l'indice, on trouve que A = *3,437*.

Ce nombre est très voisin de celui que l'on obtient d'après Rœntgen et Zehnder pour le monol correspondant (en C_3). J'ai fait remarquer à propos des monols qu'il semble y avoir un rapport étroit entre les valeurs de A obtenues par pression extérieure et celles que l'on obtient par l'étude des solutions aqueuses; si cette remarque a une portée générale, on pouvait pour la glycérine s'attendre à trouver un nombre assez élevé, puisque j'ai démontré (ou tout au moins établi comme très probable) que les solutions aqueuses de glycérine donnent une constante égale à 7 environ. Aussi le nombre 3,437 trouvé pour la glycérine ne répond nullement à cette attente, puisqu'il est non seulement inférieur à la moyenne entre l'eau et la glycérine, mais même plus petit que celui de l'eau (4,088).

Mais il faut remarquer que rien n'implique une relation directe entre ces deux constantes A, conclusion qui ressort déjà de la discussion que j'ai faite plus haut (p. 85 à 87) au sujet des monols; qu'ensuite ce nombre n'est pas définitif, vu que les essais de Quincke ne sont pas toujours très exacts, et que, de plus, la glycérine est, de tous les corps examinés jusqu'à présent, celui qui présente la compressibilité la plus faible (près de la moitié de celle de l'eau), ce qui rend les essais particulièrement difficiles. Aussi convient-il de n'accepter le nombre 3,427 pour la glycérine que sous bénéfice d'inventaire.

Le fait que ce corps possède un coefficient de compressibilité très petit est par lui-même très intéressant et mériterait d'être revérifié avec soin; l'étude du glycol devrait être faite parallèlement à titre de comparaison.

Il est regrettable que les autres liquides étudiés par Quincke soient des huiles, c'est-à-dire des corps ne répondant pas à une composition chimique définie. Je transcrirai néanmoins les nom-

Digitized by Google

bres que l'on obtient en calculant d'après ces données, sans pouvoir leur attribuer une grande importance au point de vue théorique.

I	II	III	IV	V	VI
A	19°,7	79,14	0,07914	1,4712	39,22
B	19°,4	74,58	0,07458	1,4484	35,98
C	17°,0	55,19	0,05519	1,4720	26,76
D	20°,3	59,61	0,05961	1,4753	27,24
E	20°,5	63,32	0,06332	1,4690	27,38

I	VII	VIII	IX	X
A	1,4715922	0,9997335	0,02665	*2,970*
B	1,4487598	0,9997517	0,02483	*3,004*
C	1,4722676	0,9998182	0,01818	*3,035*
D	1,4755724	0,9998154	0,01846	*3,224*
E	1,4692738	0,9998137	0,01863	*3,398*

A. *Essence de térébenthine.* C'est peut-être la seule de ces substances à laquelle on puisse assigner une formule chimique définie ; encore faut-il dire que la formule brute $C_{10}H_{16}$ laisse de l'incertitude au sujet de la grandeur moléculaire. La composition des différentes essences de térébenthine diffère du reste selon leur provenance. Au sujet de la valeur obtenue *(2,97)*, je dois me contenter de faire observer que ce nombre est assez petit et ne dépasse guère celui du benzol, ce qui n'est pas étonnant vu que la structure de l'essence de térébenthine comprend un chaînon cyclique.

B. *Huile de pierre (Steinöl)* obtenue par distillation sèche d'huiles grasses.

C. *Huiles d'amandes douces (Mandelöl).*

D. *Huile de navette (Rüböl).*

E. *Huile d'olives*, mélange d'oléine et de palmitine.

J'ai rangé dans le tableau ces différentes huiles par ordre de grandeur croissante de A ; mais cette disposition n'a aucune valeur théorique ; la seule conclusion qu'on en puisse tirer est

Digitized by Google

que les nombres ainsi obtenus ne varient pas dans de très larges limites, mais que pourtant chacun possède une valeur qui lui est propre.

II. — *Etude du corps à son point de fusion.*

En se solidifiant, tout liquide subit une variation de volume souvent très considérable, tout en restant à la même température. Ces changements de volume sont accompagnés de changements de l'indice de réfraction.

Comme on le sait, la glace donne lieu en fondant à une augmentation de densité. La glace ayant à 0°/0° une densité de 0,916660 d'après Zakrewski [1], il en résulte que par son passage à l'état d'eau (densité à 0°/0° = 1,000000), il se produit une contraction de volume de 8,334 $^0/_0$. En ce qui concerne l'indice de réfraction, sa grandeur est à 0° pour la raie D = 1,33360 pour l'eau ; la glace ayant deux indices principaux, il faut multiplier l'un par l'autre et extraire la racine carrée du produit ainsi trouvé, ce qui donne le nombre 1,30952. Le rapport entre l'indice de réfraction de la glace et celui de l'eau est 0,98194, ce qui correspond à une contraction de 1,806 $^0/_0$. Enfin, le rapport A, donnant le quotient de la contraction de volume par la contraction de l'indice est $\frac{8,334}{1,806}$ soit donc *4,615*.

Il en résulte que le changement de pression interne résultant du passage de glace à l'état liquide donne lieu à une contraction de volume accompagnée d'une contraction de l'indice de réfraction 4,615 fois moindre.

Rappelons que la valeur trouvée pour l'eau lorsqu'on fait agir une faible pression extérieure n'atteint pas 4,1 ; s'il est vrai que ces deux nombres sont du même ordre, les essais me semblent

[1] Ann. der Physik, 6, 47 (1892).

Digitized by Google

néanmoins assez exacts de part et d'autre pour qu'il ne soit pas possible de nier la différence évidente.

Mais dans le cas qui nous occupe, les grandeurs à mesurer sont beaucoup plus considérables que dans le cas d'une pression extérieure; les changements moléculaires beaucoup plus profonds que suppose la fusion pourraient peut-être expliquer en partie les divergences observées dans les valeurs de A. Au point de vue de la grandeur des changements de volume par fusion, nous nous rapprochons davantage des conditions dans lesquelles se trouvent les mélanges binaires examinés au cours de ce travail; les conditions diffèrent, par contre, en ce sens que l'on ne s'en tient plus uniquement à l'état liquide, mais qu'on envisage aussi l'état solide; même à la température de fusion où les deux phases sont en équilibre, les lois des solides peuvent ne plus correspondre exactement aux lois des liquides.

Du reste, pour avoir la valeur de l'indice de réfraction de la glace, on en est déjà réduit à un pis aller, consistant à prendre la moyenne entre l'indice ordinaire et l'indice extraordinaire, ce qui évidemment ne répond qu'approximativement à la réalité. Il peut être intéressant de faire observer à ce sujet que la détermination de la densité d'un solide cristallisé (et qui n'appartient pas au système cubique) ne donne que la grandeur moyenne entre les densités de ce solide suivant les directions principales, et à ce point de vue le nombre obtenu est comparable à l'indice de réfraction moyen; il n'en est pas moins certain que la densité varie suivant les axes d'élasticité principaux du cristal, tout comme le font les autres propriétés (indice de réfraction, conductibilité calorifique et électrique, etc.).

Pour pouvoir se rendre compte de la valeur qu'on peut attribuer à l'étude des corps à leur point de fusion, il faudrait posséder des données plus complètes, au moins sur une série organique. La série des acides gras notamment conviendrait assez bien, leurs points de fusion se trouvant à des températures

Digitized by Google

faciles à atteindre. Jusqu'à présent, je n'ai trouvé aucune donnée suffisamment complète parmi les travaux existants à ce sujet ; aussi je me propose d'étudier moi-même la question, dès que je me trouverai dans les conditions nécessaires.

III. — *Etude des liquides polymérisés.*

Il est également intéressant de comparer un liquide non polymérisé avec son produit de polymérisation, pour voir quelle est dans ce cas la grandeur de A.

Un exemple nous en est fourni par la paraldéhyde, qui provient de la condensation de 3 molécules d'aldéhyde ordinaire. La densité de l'aldéhyde est 0,7799 à 20°/4° [1] et celle de la paraldéhyde est 0,9943 à la même température [2] ; le rapport entre ces deux nombres est 0,78437, ce qui correspond à une contraction de volume de 21,563 %. L'indice de réfraction de l'aldéhyde est n_D 20° = 1,3316 [2] et celui de la paraldéhyde est 1,40486 [2] ; leur rapport = 0,94785, ce qui correspond à une contraction de 5,215 %.

Il en résulte que le rapport entre la contraction de volume et celle de l'indice est $\frac{21,563}{5,215} = \mathit{4,135}$. Il est remarquable de constater que ce rapport se rapproche également des résultats trouvés pour les solutions aqueuses d'aldéhyde et de paraldéhyde. Evidemment, dans celles-ci, il y a un facteur en plus, qui est l'eau ; mais l'étude de la compression nous a appris de 4, ce qui que le coefficient A pour l'eau est également un nombre voisin cadre bien avec l'ensemble des résultats.

Comme second exemple, je citerai la condensation de 3 molécules d'acétylène en benzol (la condensation de 3 molécules

[1] Landolt, Ann. de Pogg., 122 (1864).
[2] Bruehl, Lieb. Ann., 203.

Digitized by Google

d'aldéhyde en paraldéhyde est également une condensation cyclique). La densité de l'acétylène liquéfié est 0,361 à 6° d'après Bleekrode [1], et celle du benzol est 0,8881 à la même température, en se basant sur les données de Bruehl [2]. Le rapport entre ces deux nombres est 0,40649, ce qui correspond à l'énorme contraction de 59,351 $^0/_0$. Pour l'indice de réfraction, on a les nombres 1,180 et 1,50977 ; le rapport est ici 0,78157, d'où la contraction 21,843 $^0/_0$. La valeur de A obtenue en divisant la contraction de volume par la contraction de l'indice est $\frac{59,351}{21,847} = 2,717$.

Je rappellerai que les changements produits sur le benzol par une pression extérieure donnent pour A la valeur *2,753* (p. 87). La concordance vraiment remarquable de ces deux nombres est peut-être jusqu'à un certain point une question de hasard, et on ne pourra juger de sa valeur qu'en possession de données plus nombreuses qui manquent encore pour le moment.

Dans ce dernier chapitre, j'ai esquissé quelques méthodes de recherches qui sont destinées à voir jusqu'à quel point il est vrai que les variations de volume que l'on fait subir à un liquide sont accompagnées de variations de l'indice de réfraction qui se trouvent vis-à-vis des premières dans un rapport (A) bien déterminé pour chaque liquide, *ne variant ni avec la grandeur absolue des changements de volume, ni avec l'agent physique qui provoque ce changement; ce rapport étant au contraire différent d'un liquide à l'autre et caractéristique pour chacun d'eux.*

Quels que soient du reste les résultats que fourniront des recherches plus complètes dans cette direction, ils serviront certainement à discerner les phénomènes intimes qui se passent lors du mélange de systèmes binaires, étudiés dans le présent travail.

[1] Proceed. of the Roy. Soc., London, 1884.
[2] Lieb. Annalen, t. 203 (1880).

Digitized by Google

Résumé et conclusions.

1. Après un aperçu historique et critique de la question, j'ai été amené à formuler par une expression nouvelle $\frac{n - n_v}{n}$ les changements de l'indice de réfraction qui accompagnent les changements de volume $\frac{d - d_v}{d}$ survenant à la suite du mélange de deux liquides.

2. Si dans un système binaire déterminé on divise la contraction de volume par la contraction de l'indice de réfraction, on obtient un rapport — que j'ai désigné par A — possédant les attributs suivants :

a) Il est invariable avec la concentration, c'est-à-dire avec les quantités respectives des deux constituants.

b) Il est invariable avec la longueur d'onde sous laquelle on examine la solution dans la détermination de l'indice de réfraction.

c) Il augmente légèrement avec la température. Comme exemple, voir le système alcool éthylique + eau.

3. Si l'on compare les résultats obtenus pour la constante de réfraction A, lorsqu'on mélange un même solvant successivement avec les différents termes d'une série organique, on constate que A diminue au fur et à mesure qu'on considère des termes plus élevés de cette série. Comme exemple, voir la série des monols saturés.

4. Si l'on a affaire à des liquides subissant au sein de l'eau une dissociation électrolytique, le rapport A n'est plus indépendant de la concentration, mais augmente d'une façon régulière

Digitized by Google

avec la dilution, l'influence des autres facteurs restant la même. Comme exemple, voir la série des acides gras.

5. La valeur du rapport A a été déterminée — en s'appuyant soit sur des recherches personnelles, soit sur les données fournies par d'autres auteurs — pour les solutions aqueuses de 37 substances appartenant aux catégories les plus diverses. Bien que les données expérimentales demandent encore à être complétées pour qu'on puisse entirer toutes les conclusions que le sujet comporte, on peut dès à présent faire plusieurs remarques intéressantes:

a) Le rapport A n'est une fonction simple de la grandeur moléculaire que pour les homologues d'une même série organique; mais en comparant des substances appartenant à des séries différentes, on constate qu'il est avant tout une *fonction constitutive* de la substance. Ainsi, le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupement OH augmente A de deux unités: comparer à ce sujet le glycol avec l'alcool éthylique, l'acide lactique avec l'acide propionique.

b) Les groupements tels que CO_2H, COH, CO, NH_2, etc., ont chacun une influence constitutive, au même titre que le groupement OH, et qui est une des causes déterminantes de la grandeur de A. Outre les alcools et les acides dont il a déjà été question, j'ai pu examiner jusqu'à présent 2 aldéhydes, 2 cétones et 5 dérivés aminés.

c) Les liquides à chaînon normal ont une constante de réfraction plus petite que leurs isomères ramifiés.

d) Les acides inorganiques HNO_3, H_2SO_4 et HCl donnent lieu à une augmentation de A avec la dilution, vu qu'ils subissent la dissociation électrolytique. Il en est de même des éthers composés et des éthers d'alcools.

e) Les solutions de pyridine dans l'eau se comportent autrement que les solutions des corps aliphatiques. En effet, le rapport A diminue avec la dilution et diminue également avec l'élévation de température. Pour savoir si le fait a une portée

Digitized by Google

assez générale dans la série cyclique, il faudrait avoir des données sur d'autres corps aromatiques pouvant être examinés endedans des limites de concentration étendues.

f) L'accolement d'un noyau benzénique à la pyridine (= quinoléine) augmente la grandeur de la constante A, alors que chez les substances aliphatiques une augmentation du volume moléculaire est généralement accompagnée d'une diminution de A.

6. Les variations de la contraction (ou dilatation) de volume avec la température ont été étudiées pour les solutions de vingt substances dans l'eau et pour une substance (tartrate d'éthyle) dans six solvants (alcools). Dans deux notes précédemment publiées, j'avais fait une étude semblable sur trois autres solutions aqueuses: celles de glycol, de glycérine et d'alcool éthylique.

Ces recherches montrent en premier lieu que jamais le volume d'un mélange n'est égal à la somme des volumes de ses composants. Avec l'eau comme solvant, il y a généralement contraction, parfois dilatation (exemple : iodure d'éthyle). Il en est de même des solutions dans les autres solvants, qui donnent lieu, soit à une contraction (tartrate d'éthyle + monols inférieurs), soit à une dilatation (tartrate d'éthyle méthyl + hexylcarbinol).

7. Pour un même système binaire, les courbes indiquant les variations de contraction en fonction de la température sont inégalement inclinées sur l'axe des abscisses pour les diverses concentrations. Il peut même arriver que l'élévation de température produise une augmentation de la contraction pour les solutions diluées et une diminution pour les solutions concentrées (exemple : alcool éthylique + eau).

D'autre part, il peut arriver qu'un système donnant lieu à une contraction à température ordinaire donne lieu à une dilatation à partir d'une certaine température. Exemples : aniline + eau et métacrésol + eau.

8. Ces variations de la contraction en fonction de la tempé-

Digitized by Google

rature sont toujours représentées par des *courbes sinueuses offrant des points d'inflexion.* Les arcs ainsi formés dans les courbes se dessinent avec une intensité à peu près égale, *quelle que soit la concentration de la solution.* Pour les solutions aqueuses, il arrive que celles qui renferment beaucoup d'eau accusent le phénomène avec plus de netteté. Voir à ce sujet les éthers des acides.

Pour chaque système binaire, l'inflexion est maximale à une température déterminée, mais pour tous les systèmes étudiés jusqu'à présent, elles se maintient entre 40° et 90° environ.

9. Des courbes analogues — qui traduisent des changements moléculaire intimes — se produisent avec une intensité au moins égale lorsqu'on se sert d'un alcool comme solvant. Ce n'est donc pas une particularité due à la présence de l'eau, comme on aurait pu le croire en l'absence de documents sur les solutions non aqueuses.

10. Deux substances, la diacétine éthylénique et l'éther acétyl-acétique sont particulièrement intéressantes en solution aqueuse en ce sens que la première ondulation que les courbes présentent vers 50° est suivie d'un minimum puis d'un relèvement très accentué et nettement caractéristique, qui les distingue des autres mélanges étudiés. Les changements produits se traduisent en même temps par une odeur désagréable et très prononcée que ces solutions exhalent, sans qu'on puisse admettre une réaction chimique, ou qu'il soit possible d'isoler un autre corps en dehors des constituants purs.

11. L'étude des variations de la contraction de l'indice de réfraction en fonction de la température m'a conduit au même résultat que l'étude de la densité (voir acétone + eau). Seulement la détermination en est plus difficile, vu que les grandeurs à mesurer sont plus faibles ; elle convient donc moins bien pour la recherche des changements moléculaires qu'une élévation de température produit dans les solutions.

Digitized by Google

12. Quant aux variations de la chaleur de mélange avec la température, elles constituent un moyen d'investigation excellent pour la recherche des transformations moléculaires. Les courbes exprimant les calories dégagées en fonction de la température sont en tous points semblables à celles que l'on obtient pour les variations de la contraction avec la température.

Si la vérification expérimentale ne porte actuellement que sur les solutions aqueuses d'alcool éthylique, d'alcool propylique et de glycol, c'est uniquement à cause de la longueur des opérations et de ses difficultés à haute température.

13. Dans des considérations théoriques succinctes, il a été démontré que l'hypothèse admettant l'existence en solution de combinaisons chimiques définies (hydrates), déjà insuffisante pour expliquer les faits connus jusqu'à présent, est en contradiction avec les faits nouveaux rapportés au cours de ce mémoire.

14. J'ai montré que c'est en cherchant dans le sens des idées de Ramsay et Shields, de De Heen, ainsi que de Van Laar sur l'association des liquides que l'on parviendra à mieux se rendre compte des changements produits à la suite du mélange de deux corps.

Sans pouvoir présenter une explication parfaite des phénomènes observés, — faute de données plus complètes sur cette vaste question —, j'ai néanmoins tenté d'esquisser ce que serait une telle théorie.

15. Enfin, j'ai proposé plusieurs méthodes de recherches nouvelles destinées à jeter de la lumière sur les causes déterminantes de la grandeur de la constante de réfraction A, et à débrouiller la nature des phénomènes intimes qui se passent lors du mélange de deux liquides.

Liège, mai 1910. Institut de Chimie générale de l'Université.

Digitized by Google

DIAGRAMMES

Planche I, II et III (Fig. 1 à 25 inclus.).

Abscisses : température.

Ordonnées : contractions de volume produites à la suite du mélange, exprimées en °/₀ du volume primitif.

Planche IV (Fig. 26 et 27).

Abscisses : température.

Ordonnées : contractions subies par l'indice de réfraction à la suite du mélange, exprimées en °/₀ de l'indice primitif.

(Fig. 28).

Abscisses : pourcents en poids d'acide sulfurique (et nombre de moles d'eau).

Ordonnées : valeurs de $\frac{ds}{dp}$, dérivée première indiquant les variations de la densité avec le pourcentage d'après Mendéléeff.

(Fig. 29).

Abscisses : pourcents en poids d'alcool.

Ordonnées : valeurs de $-\frac{ds}{dp}$ (Mendéléeff).

(Fig. 30 à 33).

Abscisses : température.

Ordonnées : chaleur de mélange exprimée en calories dégagées (ou absorbées) par 1 gramme de mélange.

N.-B. — La désignation des différentes courbes est toujours faite en °/₀ de celle des 2 substances citée en premier lieu.

Digitized by Google

SUR LA DENSITÉ DU GAZ HYDROGÈNE PHOSPHORÉ ET SUR LE POIDS ATOMIQUE DU PHOSPHORE

Réponse aux critiques de MM. Baxter et Jones

PAR M.

G. TER GAZARIAN.

Le mémoire que j'ai publié en 1909[1] sur cette question a donné lieu à quelques observations de MM. Baxter et Jones[2]. Mes recherches devaient être complétées par des mesures sur du gaz d'autres provenances et par l'analyse du même gaz; celles-ci étant momentanément interrompues, je crois nécessaire de ne pas laisser passer ces observations sans réponse.

D'après MM. Baxter et Jones, la faible valeur obtenue par moi pour la densité du gaz PH_3 pourrait s'expliquer par la présence d'hydrogène et d'ammoniac dans le gaz dont j'ai fait usage.

En ce qui concerne l'hydrogène (qui se forme en effet dans la réaction génératrice que j'ai utilisée), il faudrait admettre, selon ces auteurs, que la quantité présente corresponde à 0,25 % environ. Tous les expérimentateurs, qui sont familiarisés avec la distillation fractionnée des gaz liquéfiés, conviendront qu'après plusieurs fractionnements, un pareil résultat est absolument impossible[3].

[1] J. Ch. Phys., t. 7, p. 337.
[2] Proc. Am. Acad. of A. Sc., t. 14, p. 137 (1910) et Chem. News.
[3] Cf. TRAVERS, *Unters. über Gasen*, Brunswick, 1905, p. 50.

Digitized by Google

En ce qui concerne l'ammoniac, sa présence dans le gaz que j'ai employé me paraît aussi impossible à admettre; en effet, si ce gaz peut se produire en petite quantité à partir de l'azoture de calcium que contient le phosphure de calcium, il a dû certainement être absorbé : 1° par l'eau [1] servant à la décomposition du phosphure de calcium; 2° par la soude caustique du barboteur; 3° par le pentoxyde de phosphore où il arrivait saturé d'humidité [2]. Enfin la différence des points d'ébullition de NH_3 et de PH_3 (—35° et —90°) est assez grande pour que le fractionnement des gaz liquéfiés permette la séparation de traces du gaz NH_3, dans le cas, très improbable, où ces traces n'auraient pas été retenues par le pentoxyde de phosphore.

Pour ces motifs, je ne crois donc pas que l'on puisse mettre en doute, sans de nouvelles expériences, l'exactitude de la valeur que j'ai trouvée pour la densité du gaz PH_3.

Par contre, si j'obtiens pour valeur du poids atomique du phosphore un nombre plus faible que celui admis jusqu'à présent, il convient, avant de se prononcer définitivement, d'attendre les résultats d'un nouveau contrôle de la correction à la loi d'Avogadro; celle-ci n'a été faite jusqu'à présent qu'au moyen des constantes critiques. Dans le cas du gaz HCl, les travaux de Gray et Burt et de Scheuer ont montré que la valeur du poids moléculaire corrigée de cette manière est plus faible que celle corrigée à partir des compressibilités. C'est un point qui ne pourra être tranché que par des expériences ultérieures.

[1] D'après Sims et Watts, un kilog. d'eau absorbe à la température de 20° et sous la pression de 750 mm. 518 gr. de NH_3 et 74 gr. sous la même pression et 100°. D'après Raoult, les quantités absorbées sont encore plus grandes. Voir Abegg's *Handb. d. Anorg. Chem.*, t. III, partie 3, p. 59.

[2] Au cours de leurs recherches sur le gaz ammoniac, Guye et Pintza (Mém. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève, t. 35, p. 458 (1908)) ont constaté que dans ces conditions le pentoxyde de phosphore retient intégralement le gaz ammoniac. Ce contrôle a été effectué avec le réactif de Nessler par un gaz ne contenant que 2 à 3 % NH_3. (Inédit.)

Digitized by Google

SUR LA NOTION DE SOLUTION IDÉALE[1]

Observations sur un récent travail de M. Washburn

PAR M.

L. GAY.

M. Washburn[2] a donné une *loi fondamentale pour une théorie générale des solutions;* c'est le titre de son mémoire.

Cette loi se résout à ceci :

Après avoir mis, sous une forme propice, la formule bien connue de Van t'Hoff sur la pression osmotique, M. Washburn étend *arbitrairement* cette formule au cas d'une *solution idéale* (mélange de corps normaux ne réagissant pas chimiquement) quelle qu'en soit la concentration.

De cette loi, il déduit alors la règle expérimentale de Linebarger-Zawidski

$$p = p_0 N$$

p tension de vapeur partielle du mélange liquide,

p_0 tension de vapeur du constituant considéré pur,

N nombre de molécules de ce constituant dans une molécule totale du mélange.

Il justifie de cette façon, *après coup et expérimentalement, sa loi.*

Il nous semble qu'il eût été plus simple et plus logique, procédant

[1] Note reçue le 13 novembre 1910 (Réd.).

[2] J. Ch. ph., t. 8, p. 538, 1910.

Digitized by Google

du connu à l'inconnu, de partir comme *loi fondamentale expérimentale* de la règle précédente, d'où ensuite il est loisible de déduire telles règles voulues sur la pression osmotique, la température de cristallisation, etc., etc.

Cela a, de plus, l'avantage de choisir comme point de départ, parmi toutes ces différentes règles, la mieux vérifiée expérimentalement et celle dont la forme algébrique et l'énoncé sont le plus simples.

J'ai démontré *théoriquement* la règle de Linebarger-Zawidski en partant d'une donnée extrêmement simple [1].

J'appelle solution idéale celle qui se fait, à partir de ses constituants, sans variation de volume.

J'ai montré qu'on en peut déduire que cette solution se fait également sans effet thermique.

C'est là, je crois, la loi fondamentale la plus simple et la moins arbitraire que l'on puisse donner pour la solution idéale.

D'elle, peuvent se déduire toutes les propriétés de cette solution.

Marseille, Faculté des Sciences, Novembre 1910.

[1] C. R., t. 151, p. 612, 1910 ; C. R., t. 151, p. 754, 1910.

Digitized by Google

RÉACTIONS CHIMIQUES DANS LES SYSTÈMES GAZEUX FORTEMENT COMPRIMÉS[1]

PAR MM.

E. BRINER et A. WROCZYNSKI.

INTRODUCTION

En examinant, à un point de vue plus spécialement chimique le rôle que peuvent jouer les variations de pression, on est amené à distinguer très nettement l'action de la pression, sur les systèmes en équilibre, de l'action de la pression sur les systèmes éloignés de leur état d'équilibre.

En tant que facteur de l'équilibre, le rôle de la pression a été clairement défini, et il peut être prévu qualitativement par la règle suivante : *La compression d'un système favorise la réaction, qui est accompagnée d'une diminution de volume.* Cette règle, comme on sait, n'est qu'un cas particulier de la loi générale régissant les déplacements de l'équilibre, et formulée comme suit par Le Chatelier[2] : *Toute variation d'un facteur de l'équilibre amène une transformation du système qui tend à faire éprouver au facteur considéré une variation de signe contraire à celle qu'on lui a communiquée.*

Quantitativement, l'évaluation de cette action sera basée sur l'application des principes de la thermodynamique ; les relations ainsi obtenues ont fait l'objet de nombreuses vérifications[3]. Un cas particulièrement intéressant des déplacements d'équilibre

[1] Mémoire reçu le 15 octobre 1910 *(Réd.)*.

[2] *Recherches sur les équilibres chimiques.* Paris, 1888, p. 210.

[3] Consulter à ce sujet les traités généraux de Chimie physique et le mémoire récent de Cohen (Z. phys. Chem., t. 67, p. 1).

Digitized by Google

dus à la pression est celui réalisé lorsqu une combinaison solide ou liquide se dissocie réversiblement en donnant naissance à des produits gazeux. Cette combinaison ne se formera alors, à partir de ses constituants gazeux, que si la pression est supérieure à la tension de dissociation [1].

Lorsqu'un système n'est pas en équilibre, on sait que divers agents, tels que la chaleur, la lumière, la présence de substances catalytiques peuvent favoriser les réactions conduisant à l'état d'équilibre. Dans quel sens agira l'élévation de pression sur un tel système?

Il semble, à première vue, que l'on puisse se contenter d'appliquer la loi d'action des masses et les formules de la cinétique chimique, en tenant compte simplement de l'augmentation de concentration qui résulte de l'accroissement de pression. Soit, par exemple, un système comportant un seul constituant et éloigné de son état d'équilibre, tel que le système constitué par le gaz NO. Désignant par c la concentration, par n le nombre de molécules qui réagissent entre elles (soit l'ordre de la réaction), par v la vitesse de la réaction et par K une constante, nous pourrons écrire :

$$v = Kc^n,$$

et, comme la concentration est proportionnelle à la pression p, nous aurons, en désignant par K_1 une autre constante :

$$v = K_1 p^n.$$

Dans ce cas, une étude de la réaction à diverses pressions se justifierait déjà, car elle pourrait nous conduire à la connais-

[1] Quelques exemples de ce cas ont été étudiés théoriquement et expérimentalement dans les mémoires suivants : Briner, *Recherches sur quelques équilibres chimiques*. J. Ch. phys., t. 4, p. 266 (1906). Briner, *Compressibilité de mélanges de gaz susceptibles de réagir entre eux pour former des composés liquides et gazeux*. Ibid., t. 4, p. 476 (1906). Briner et Cardoso, *Recherches sur la compressibilité d'un mélange gazeux qui donne lieu à une combinaison*, ibid., t. 6, p. 641 (1908).

Digitized by Google

sance de l'ordre n de la réaction, selon la méthode préconisée par van't Hoff. Il convient cependant de remarquer qu'en élevant la pression, l'équilibre peut être modifié, puisque la pression est un des facteurs de l'équilibre; par conséquent, l'équilibre atteint à la pression p sera en général différent de celui réalisé à la pression atmosphérique. S'il s'agit, en particulier, de systèmes gazeux, une forte élévation de pression, tout en accélérant l'établissement de l'équilibre, amènera, dans certains cas, la condensation des produits de la réaction et, par suite, la transformation du système homogène en système hétérogène.

A cause de ces caractères spéciaux, une étude particulière de l'action des pressions élevées aurait donc sa raison d'être. Mais il est encore d'autres considérations, inspirées en partie par le fait que nos connaissances sur l'action des hautes pressions sont relativement peu nombreuses, qui nous ont engagés et dirigés dans ces recherches. Il ne nous a pas semblé, en effet, que l'on fût en droit, sans autre contrôle, de préjuger ce qui se passe aux pressions très élevées par ce que l'on connaît aux pressions ordinaires, en s'en tenant purement et simplement aux prévisions tirées de la loi d'action des masses.

Les faits nous ont donné raison, qu'il nous soit permis de le signaler déjà ici, *en nous montrant que les pressions élevées peuvent provoquer ou amorcer, dans certains systèmes gazeux, des réactions qui ne se produisent pas à la pression ordinaire.* Dans une autre forme plus correcte et qui n'engage pas l'avenir, nous formulerons comme suit cette conclusion expérimentale : *Une pression suffisamment élevée est de nature à susciter des réactions, qui ne se produisent (si vraiment elles se produisent) que dans un laps de temps hors de proportion avec celui que l'on pourrait déduire des relations cinétiques.* On voit donc qu'envisagée à ce point de vue, une semblable étude est à même d'apporter une contribution à la question si controversée des faux équilibres.

Digitized by Google

Quoiqu'il en soit, si aléatoire que paraisse être le caractère des hypothèses, lorsqu'on s'adresse à un domaine aussi peu exploré que celui de l'action des hautes pressions, il convient cependant d'avoir recours à elles, ne fût-ce que comme point de départ ou comme idée directrice, destinés à introduire un ordre méthodique dans les recherches.

Il nous a semblé que le mieux était de se représenter simplement, et par une image évidemment un peu grossière, le rôle de la pression comme ayant pour effet de rapprocher les unes des autres les molécules et, par conséquent aussi, les atomes des différentes molécules. En élevant de plus en plus la pression, on conçoit que les atomes des différentes molécules puissent arriver assez près les unes des autres pour se combiner suivant leurs affinités les plus fortes. De telles représentations mécanistes sont permises aujourd'hui, mieux qu'autrefois, puisque les travaux les plus récents[1] semblent mettre hors de doute l'existence réelle des molécules, et partant des atomes. En d'autres termes : Si la température est assez basse pour que l'on puisse admettre que l'affinité chimique agisse seule, l'action d'une pression suffisamment élevée aura pour résultat de favoriser, de provoquer même, la formation du système, qui est accompagnée d'un dégagement d'énergie.

D'après ces considérations, qui sont conformes au principe de travail maximum, la pression exercerait une action analogue aux actions catalytiques ou autres, qui amènent certaines réactions entre corps gazeux par des phénomènes de condensation ou d'élévation locale de concentration. Comme exemple d'un tel processus, nous mentionnerons la décomposition du sulfitammon $SO_2 . NH_3$ en eau, soufre et azote, que l'un de nous a observée[2]. L'ammoniaque réduit ici l'anhydride sulfureux, parce

[1] Voir, à ce sujet, Mouvement brownien et molécules, Conférence par M. J. Perrin, Ann. de Ch. et Phys., sept. 1909 et J. Ch. phys., t. 8, p. 57 (1910).

[2] J. Ch. phys., t. 4, p. 274 (1906).

Digitized by Google

que ces deux corps se trouvent condensés dans une combinaison d'addition.

En s'inspirant de ces considérations, il convenait de s'adresser à des systèmes renfermant le plus d'énergie disponible, soit dans un état très éloigné de l'équilibre le plus stable, et, de plus, à des systèmes pour lesquels une élévation donnée de la pression opérerait le rapprochement le plus grand possible des atomes des différentes molécules, soit donc, à cause de leur grande compressibilité, à des systèmes gazeux [1].

Mais, même en se restreignant à l'étude des systèmes répondant à ces conditions, il fallait s'attendre, pour atteindre l'effet présumé, à la nécessité d'avoir recours à des élévations de pression considérables. En effet, il y a quelques années, dans des recherches qui n'ont pas fait l'objet d'une publication, précisément à cause de leurs résultats négatifs, MM. Briner et Cardoso ont soumis à l'action de pressions modérées (de l'ordre de 50 atm. environ) les systèmes oxyde d'azote-oxyde de carbone, oxyde d'azote-acide chlorhydrique et oxyde d'azote-anhydride sulfureux, sans observer de réactions chimiques [2]. Or, si l'on envisage les possibilités des réactions ci-dessous, on voit, d'après leurs tonalités thermiques, que ces trois systèmes renferment de notables quantités d'énergie disponibles.

$$NO + CO = CO_2 + {}^1/_2 N_2 + 89{,}3 \text{ cal.}$$
$$NO + SO_2 = SO_3 + {}^1/_2 N_2 + 53{,}7 \text{ cal.}$$
$$NO + 2\,HCl = H_2O + {}^1/_2 N_2 + {}^1/_2 Cl_2 + 46{,}0 \text{ cal.}$$

Il ressortait donc déjà de ces premiers essais que les pressions

[1] Parmi les expérimentateurs qui ont opéré sur des systèmes hétérogènes, citons Spring (Ann. de Ch. et Phys., 5me série, t. 22, p. 170, 1881), qui a étudié l'action de la pression sur des mélanges de corps solides, et Ipatieff (Ber., t. 42, p. 2076 et 2089, 1909), dont les recherches ont porté sur les déplacements des métaux par l'hydrogène sous pression.

[2] Les mêmes expérimentateurs ont constaté, ibid., t. 6, p. 677 (1908), que le système oxyde d'azote-oxyde de méthyle se comportait également, sous pression comme un simple mélange.

Digitized by Google

de l'ordre de quelques dizaines d'atmosphères n'étaient pas suffisantes pour le but que nous nous proposions.

L'exposé des présentes recherches, au cours desquelles nous avons utilisé des pressions beaucoup plus élevées, atteignant plusieurs centaines d'atmosphères, comprendra trois chapitres :

1° Méthodes de travail.

2° Résultats expérimentaux.

3° Remarques générales et conclusions.

Chapitre I.

Méthodes de travail.

Pour soumettre les systèmes gazeux à l'action plus ou moins prolongée des pressions élevées, nous avons eu recours à deux procédés :

Le premier consiste à condenser les gaz constituants du mélange dans un tube à parois épaisses, immergé dans l'air liquide ou dans un autre gaz liquéfié. Lorsque la quantité condensée est suffisante, on ferme le tube soigneusement au chalumeau et on le laisse revenir à la température ordinaire; si celle-ci est supérieure au point critique du mélange, la pression dans le tube sera d'autant plus élevée que le remplissage sera plus complet. Il est clair que par cet artifice on obtiendra des pressions très élevées; ainsi, en fermant de cette façon un tube à peu près complètement rempli d'air liquide, on réalisera, après réchauffement, des pressions qui ne seront pas éloignées de 1000 atm. Toutefois, comme nous n'avons jamais rempli nos tubes plus qu'aux deux tiers, les pressions atteintes dans nos essais n'ont probablement pas dépassé 400 à 500 atm. Ce procédé permet évidemment aussi de soumettre à des pressions élevées des systèmes gazeux, constitués, à la température ordinaire,

Digitized by Google

par des gaz liquéfiés ou des liquides : il suffira pour cela de porter le tube au-dessus du point critique du système qu'il contient. Il convient naturellement, dans ces essais, de s'entourer de toutes les précautions nécessaires, car les tubes font fréquemment explosion.

L'avantage de cette méthode réside dans le fait que les systèmes sont maintenus sous pression en l'absence de tout corps étranger susceptible de réagir sur eux ; mais elle présente par contre plusieurs inconvénients : il est impossible, en particulier, d'estimer, même avec une approximation grossière, les pressions agissantes ; l'ouverture de ces tubes et l'analyse des produits qu'ils renferment sont des opérations très difficiles et qui peuvent, de ce fait, entraîner des erreurs ; enfin, cette méthode ne convient pratiquement qu'aux gaz dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'air liquide, à cause de la difficulté de réaliser des températures inférieures à —190° dans les laboratoires ne possédant pas d'installation spéciale.

Le deuxième procédé utilisé consiste à comprimer le système gazeux, contenu dans un tube laboratoire, en injectant un liquide dans ce tube à l'aide d'une pompe suffisamment puissante. La pompe étant en relation avec un manomètre, on connaît la pression exercée sur le système ; par contre, le système se trouve en présence du liquide injecté par la pompe, en l'espèce le mercure, lequel, dans certains cas peut entrer en réaction avec les constituants du système, ou avec les produits formés par l'action de la compression. L'opération terminée, il est facile de sortir le tube laboratoire du réservoir à compression, pour en extraire les produits gazeux solides ou liquides et les analyser.

Comme on le voit, ces deux méthodes se complètent l'une par l'autre, en ce sens qu'elles possèdent chacune leurs avantages et leurs inconvénients ; en les appliquant successivement au même système, ainsi que nous l'avons fait, toutes les fois que cela nous a paru nécessaire, on arrive à dégager des essais les

Digitized by Google

résultats que l'on obtiendrait à l'aide d'une seule méthode de compression, dénuée des inconvénients précités.

Le premier procédé, le plus simple, est suffisamment décrit par ce que nous en avons dit plus haut ; il reste à donner quelques renseignements plus complets sur les compressions des systèmes gazeux, telles que nous les avons opérées à l'aide d'une pompe. La pompe à compression que nous avons utilisée est du modèle bien connu proposé par Cailletet. Elle a été construite par la Société Genevoise pour la Construction des Instruments de Physique et permet d'atteindre une pression de 1000 atm. Au modèle courant nous avons fait adjoindre un robinet supplémentaire, destiné à assurer une meilleure étanchéité, en isolant le corps de pompe (toujours sujet à de petites fuites) du réservoir à compression contenant le tube laboratoire. Ce dernier reste naturellement toujours en relation avec le manomètre, qui est du type Bourdon et sort de la Maison Schaeffer et Budenberg. Avec ces dispositions, on a pu maintenir des systèmes gazeux sous des pressions de 600 à 800 atm. pendant plusieurs jours, en compensant, de temps à autre, les diminutions de pression extrêmement faibles qui se produisent (1 ou 2 atm. par jour) par une manœuvre convenable du piston plongeur.

Quant aux tubes laboratoires, nous leur avons donné deux formes, suivant les besoins de l'expérience : pour les compressions à la température ordinaire, le tube laboratoire est constitué par une ampoule en verre mince ; celle-ci est terminée, à sa partie supérieure, par une pointe effilée, et, à sa partie inférieure, elle est soudée à un tube capillaire pourvu d'un repère. Après remplissage, ce tube laboratoire est entièrement immergé dans le réservoir à compression, et, comme la pression s'exerce alors à la fois de l'intérieur et de l'extérieur sur les parois du tube, il n'y a dans ce mode opératoire aucun risque de rupture ; on peut ainsi travailler à des pressions plus élevées que dans l'autre disposition.

Digitized by Google

Dans cette dernière, la partie supérieure de l'ampoule (la partie inférieure restant identique) est soudée à un tube capillaire à parois épaisses, fermé à son extrémité; ce tube passe au travers d'une douille métallique, fixée au tube laboratoire par un mastiquage à la cire à cacheter ou à la glu marine. Comme dans les manipulations usuelles, opérées avec la pompe Cailletet, la partie inférieure seule du tube laboratoire est immergée dans le réservoir de compression; le gaz est refoulé dans la partie capillaire supérieure qui, ne subissant la pression que de l'intérieur, se rompt fréquemment, lorsqu'on atteint des pressions élevées. Néanmoins, en utilisant du verre bien homogène, et par de bonnes dispositions dans les soudures, nous avons pu opérer, dans ces conditions, jusqu'à des pressions de 700 à 750 atm.

L'avantage de cette dernière méthode réside dans l'observation directe des progrès de la réaction et dans la possibilité de porter le système gazeux, durant la compression, à des températures aussi élevées que le permettent le point de ramollissement et la résistance du verre. Pour le chauffage du tube capillaire dans lequel est refoulé le gaz, nous avons eu recours à un petit four électrique à résistance; ce four est constitué par un tube de fer, revêtu d'une feuille de papier d'amiante et sur lequel est enroulé, en spirale, un fil de nickel parcouru par le courant; le tout est convenablement isolé par du carton d'amiante[1].

Lorsque les transformations provoquées par la pression, et persistant après la détente puisqu'elles sont irréversibles, sont accompagnées de variations de volume, ce qui est presque toujours le cas, on apprécie, d'une façon très commode et très sensible le degré d'avancement de la réaction par des lectures de pression, à volume constant, avant et après la compression. Pour cela, le tube laboratoire étant rempli à une pression légè-

[1] Ce modèle de four, très facile à construire, est employé depuis plusieurs années déjà dans le laboratoire de Chimie physique de Genève.

Digitized by Google

rement inférieure à la pression atmosphérique, on fait en sorte que le ménisque de mercure arrive au repère, et on lit la pression au cathétomètre en notant la température. Le gaz est ensuite soumis à l'action de la pression, après quoi le tube laboratoire étant replacé sur la cuve à mercure, on lit de nouveau la pression à volume constant. Ce mode de faire permet de déceler les variations de volume avec une très grande sensibilité, puisque, les pressions de remplissage étant voisines de 700 mm. de mercure, on peut apprécier le $^1/_{10}$ de mm. Pratiquement, il suffit de lire la pression au millimètre pour caractériser la marche de la transformation.

Si la réaction n'est pas suivie de variations de volume, par exemple, la décomposition du cyanogène ou de l'acétylène en leurs éléments, les renseignements sur la nature de la transformation doivent être tirés des résultats de l'analyse; mais il faudra alors procéder à des essais sur plusieurs échantillons pour se rendre compte de la marche du processus.

La compression terminée, les produits gazeux à analyser sont soutirés du tube laboratoire, mesurés dans une burette graduée, puis envoyés dans des réactifs appropriés; on extrait ensuite du tube les produits solides ou liquides qui ont pu se former.

Quant aux opérations de purification des gaz par distillation fractionnée, elles sont trop connues pour que nous les décrivions ici. En ce qui concerne le remplissage des tubes laboratoires avec un gaz seul, ou avec plusieurs gaz en proportions déterminées, nous avons appliqué la méthode indiquée dans le mémoire de MM. Briner et Cardoso [1], auquel nous renvoyons pour les détails.

[1] *Loc. cit.*, p. 647.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

Résultats des expériences.

Les premiers résultats ont été obtenus en soumettant à la compression des mélanges gazeux renfermant une grande quantité d'énergie disponible, notamment les mélanges d'oxyde d'azote avec l'acide chlorhydrique ou l'anhydride sulfureux, dont nous avons parlé dans l'Introduction.

Ces premiers résultats nous avaient amenés déjà à la conclusion que des gaz purs, tel que le gaz NO, réputés stables dans les conditions ordinaires de pression, pouvaient subir une action chimique de la part des pressions élevées; il convient donc de les signaler en premier lieu. D'ailleurs, l'exposé de nos expériences dans l'ordre chronologique témoignera de l'enchaînement logique et montrera pourquoi, après avoir eu en vue l'étude des mélanges, nous nous sommes déterminés à faire porter, tout d'abord, nos recherches plus spécialement sur la compression, prolongée et à diverses températures, de certains gaz purs.

a) *Système oxyde d'azote - acide chlorhydrique.*

L'oxyde d'azote a été préparé par réaction de H_2SO_4 sur une solution de nitrite de potassium. Le gaz NO dégagé est desséché, par barbotage dans une série de flacons-laveurs contenant H_2SO_4 concentré, puis par passage dans un tube renfermant du pentoxyde de phosphore. De là, il est dirigé dans une ampoule immergée dans l'air liquide, où il se condense. On le purifie alors par une série de distillations fractionnées, en laissant partir les produits de tête et de queue[1]. Finalement, ce corps se

[1] Sur la préparation et la purification de l'oxyde d'azote, voir GUYE et DAVILA, Mém. de la Soc. de Phys. et d'Hist. nat. de Genève, t. 35, p. 615 (1908).

Digitized by Google

présente, à l'état solide, sous forme d'une neige légèrement teintée de vert; à l'état liquide, il est transparent, mais également légèrement verdâtre.

L'acide chlorhydrique a été préparé par réaction de H_2SO_4 sur KCl très pur; il a été ensuite desséché sur P_2O_5, puis purifié par distillation fractionnée. Après ces opérations, il est parfaitement blanc à l'état solide et incolore à l'état liquide[1].

Quand on condense un mélange de ces deux gaz dans un tube immergé dans l'air liquide, on voit se former un solide d'un rouge vineux, qui est sans doute un composé d'addition. Les premiers essais relatifs aux mélanges NO—HCl ayant été effectués par la méthode de compression en tubes scellés, c'est toujours sous la forme de ce corps solide rouge vineux que s'est condensé le mélange gazeux.

Nous avons rempli un certain nombre de tubes de mélanges en différentes proportions, mais toujours avec excès de NO, et nous les avons laissés revenir à la température ordinaire. Pendant le réchauffement, quelques-uns de ces tubes, dans lesquels la quantité du mélange condensée était trop grande, ont fait explosion. Pour rendre les observations plus aisées, pendant cette période de réchauffement, les tubes étaient placés dans des éprouvettes de verre contenant des substances desséchantes (chlorure de calcium ou acide sulfurique) destinées à éviter la formation de givre sur les parois extérieures.

Tout d'abord, on observe la fusion du solide rouge en un liquide d'une coloration rougeâtre, qui s'atténue au fur et à mesure que la température s'élève. Le point critique du mélange atteint, — il se trouve, à en juger par les températures critiques des constituants, quelques dizaines de degrés au-dessous de 0°, — le ménisque disparaît, et il ne reste plus qu'une *phase gazeuse*

[1] Sur la préparation et la purification de l'acide chlorhydrique, voir Guye et Ter Gazarian, C. R., t. 143, p. 1223 (1906); Gray et Burt, Proc. Chem. Soc., t. 24, p. 215 (1908); Scheuer, J. Ch. phys., t. 8, p. 289 (1910).

Digitized by Google

parfaitement incolore. A la température ordinaire, d'après les quantités condensées, on peut estimer à plusieurs centaines d'atmosphères la pression qui règne dans le tube.

Sous l'action de cette pression, apparaît, après une heure environ, *une coloration d'un rouge brun*, dont l'intensité va croissant avec le temps. Enfin, après plusieurs jours, le tube étant toujours à la température ordinaire, on constate qu'il s'est formé *deux liquides non miscibles, l'un rouge, l'autre jaune clair;* les quantités respectives de ces deux liquides augmentent ensuite de jour en jour, jusqu'à une certaine limite.

Comme cela résulte de divers essais, le liquide rouge est du chlorure de nitrosyle, et le liquide jaune clair, de l'eau avec la nuance caractéristique qu'elle prend en réagissant sur du chlorure de nitrosyle en excès. D'ailleurs, ces deux couches peuvent être reproduites en réalisant, ainsi que nous l'avons fait, dans un tube, scellé après coup, un mélange renfermant H_2O et NOCl en excès.

Lorsque le mélange NO-HCl, sur lequel s'exerce l'action des pressions élevées, comporte un très grand excès de NO, on retrouve finalement, non plus du chlorure de nitrosyle, mais *un liquide bleu vert.*

Tous ces phénomènes, assez surprenants de prime abord, s'expliquent très aisément par la décomposition sous l'effet de la pression, telle qu'elle sera démontrée plus loin, de l'oxyde d'azote suivant :

$$3\,NO = N_2O_3 + {}^1/_2\,N_2\,.$$

L'anhydride nitreux, ainsi formé, réagit sur HCl suivant :

$$N_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NOCl + H_2O\,^1\,,$$

ce qui conduit à la réaction globale :

$$3\,NO + 2\,HCl = 2\,NOCl + H_2O + {}^1/_2\,N_2\,.$$

[1] Cette réaction a d'ailleurs été étudiée dans ce laboratoire en tant que méthode de préparation de NOCl.

Digitized by Google

Celle-ci montre bien que NOCl se trouvera toujours en excès sur la quantité d'eau formée; une partie de cette eau réagira sur le chlorure de nitrosyle pour donner NO_2H (lequel peut fournir aussi NO_3H en se décomposant) et HCl qui se dissolvent dans l'autre partie de l'eau, ceci jusqu'à l'établissement d'un certain équilibre. Nous n'insistons pas sur ces diverses réactions, qui intéressent plus spécialement l'étude du système $NOCl-H_2O$; notre but étant d'expliquer ici seulement la genèse, par l'action de la pression, du système $NOCl-H_2O$, à partir du système NO-HCl. Si, dans ce dernier système, NO se trouve en très grand excès, il y a également formation d'un grand excès de N_2O_3, dont la coloration caractéristique prédomine.

Enfin nous avons condensé, dans un tube de diamètre plus large, une petite quantité du mélange NO-HCl, de façon à n'obtenir dans ce tube, à la température ordinaire, qu'une pression de quelques atmosphères. Plus d'un an et demi après, il ne s'est pas manifesté la moindre coloration caractérisant la formation de NOCl ou de N_2O_3, ce qui met bien en évidence l'action spéciale des pressions élevées. En immergeant ce tube dans l'air liquide, on peut toujours constater l'apparition du composé rouge vineux dont nous avons parlé.

A propos de ces résultats, il convient de signaler les modes d'action totalement différents d'une élévation de pression et d'un abaissement de température: ce dernier provoque la formation d'un composé d'addition, à la suite d'une réaction réversible, puisque ce composé disparaît de nouveau lorsque la température s'élève. L'élévation de la pression, par contre, engendre un composé de substitution, et le phénomène est irréversible, car le système $NOCl-H_2O-N_2$, qui a pris naissance, est incapable de reproduire le système primitif NO-HCl par diminution de pression.

Pour nous rendre compte de l'ordre de grandeur des pressions qui provoquent ces réactions, nous avons étudié le système

Digitized by Google

NO-HCl en utilisant le compresseur de Cailletet dont nous avons parlé : en comprimant à 300 atm. et à la température ordinaire un mélange composé de 3 volumes de NO et de 1 volume de HCl, nous avons vu, après 30 minutes environ, la phase gazeuse se colorer en rouge brun, ce qui caractérise la formation du chlorure de nitrosyle. Grâce à la capillarité du tube de compression, le chlorure de nitrosyle formé peut parfaitement subsister dans le haut de la phase gazeuse. D'ailleurs, après un certain temps, le mercure du ménisque est complètement transformé en chlorure, qui protège la phase gazeuse contre toute attaque de la part du mercure, si bien qu'au-dessus de la couche de chlorure de mercure, nous avons pu observer le chlorure de nitrosyle à l'état liquide. En outre, comme nous l'avons constaté en élevant la pression jusqu'à 700 atm. environ, la vitesse de formation du chlorure de nitrosyle croît notablement avec la pression. Cet essai confirme donc pleinement les observations faites par nous sur les tubes scellés, en ce qui concerne l'action de la pression sur le système NO-HCl.

En continuant à maintenir le mélange sous des pressions de 600-700 atm., on voit peu à peu la coloration rouge brun faire place à une coloration de plus en plus verte, et finalement, après plusieurs jours, nous avons pu constater l'existence, au-dessus du mercure, d'une couche de liquide bleu vert. Ce phénomène, comme celui identique, qui s'est produit dans le tube scellé renfermant un excès de NO, s'explique par la formation de N_2O_3. Les premières quantités de ce dernier corps ont réagi sur HCl pour donner NOCl, puis HCl ayant disparu, la formation de N_2O_3 à partir de NO en excès s'est poursuivie.

En mettant continuellement, par des détentes et des compressions successives, NOCl et N_2O_3 en présence du mercure, on décompose ces corps et finalement on obtient une phase gazeuse incolore. Voici les résultats de l'analyse de la phase gazeuse :

Avant la compression, le volume du mélange, à la pression

Digitized by Google

ordinaire et à la température de la salle, était de 15,3 cm^3, soit 3,8 cm^3 de HCl et 11,5 cm^3 de NO. Après la compression, le gaz conduit dans une burette n'occupait plus que 5,2 cm^3. L'analyse a montré qu'il n'existait plus de HCl et que ces 5,2 cm^3, étaient un mélange d'azote, en grand excès, et de NO. Ce sont précisément ces phénomènes : formation d'un liquide bleu vert et disparition d'une très forte proportion de NO qui nous ont fait prévoir la décomposition du gaz NO par la pression.

En définitive, lorsque l'on soumet à l'action suffisamment prolongée de pressions supérieures à 300 atm. le système HCl-NO (en excès), il se forme NOCl et H_2O, par suite de la transformation de NO en N_2O_3 et de la réaction de N_2O_3 sur HCl ; si la compression a lieu en présence de mercure, ce corps attaque NOCl et N_2O_3 et il ne reste plus dans la phase gazeuse que de l'azote et du gaz NO non décomposé.

b) *Systèmes divers.*

Avant de passer à l'étude du gaz NO, nous exposerons ici les résultats, d'ordre tout à fait qualitatif, obtenus en appliquant la méthode de compression en tubes scellés à des mélanges de NO avec différents gaz et également à quelques systèmes constitués par des mélanges liquides à la température ordinaire ; ces mélanges ont été choisis parmi ceux qui renferment le plus d'énergie disponible.

Système NO—SO_2. — Après avoir ramené le tube à la température ordinaire, qui est supérieure à la température critique du mélange étudié, il s'est formé, au bout de quelques heures et sous l'action de la pression, un corps solide vert pâle. Ce corps, une fois formé, est stable à la pression ordinaire et résulte, par conséquent, d'une réaction irréversible ; en outre, traité par l'eau, il donne lieu à un dégagement de vapeurs nitreuses. Ces propriétés nous autorisent à le considérer comme un anhydride

Digitized by Google

mixte, formé à partir de N_2O_3, qui provient lui-même de la décomposition de NO.

Système NO—CH_3Cl. — Après quelques heures, nous avons constaté l'apparition dans le tube d'un liquide vert, qui provient sans doute de l'action de N_2O_3, formé sur CH_3Cl.

Système HCl—SO_4. — A la température ordinaire, le mélange est liquide dans le tube scellé; après l'avoir soumis à l'action des pressions élevées en le maintenant pendant un certain temps au-dessus de son point critique, le liquide est devenu trouble.

Système SO_2—CH_3Cl. — Mêmes phénomènes que pour le système précédent.

Systèmes constitués par des mélanges de liquides et soumis à l'action de la pression en les portant au-dessus de leur point critique. — Système tétrachlorure de carbone-benzène, formation d'acide chlorhydrique et d'un dépôt de carbone, probablement à la suite de la réaction fortement exothermique :

$$3\ CCl_4 + 2\ C_6H_6 = 12\ HCl + 15\ C + 230\ \text{cal.}$$

Systèmes : $C_2H_5Cl + CS_2$, formation d'un précipité noir ; $CS_2 + CH_3CO_2C_2H_5$, coloration du liquide en jaune; $(C_2H_5)_2O + C_2H_5Cl$, formation d'un trouble blanc, etc.

Nous n'insisterons pas sur ces essais, qui seront repris ultérieurement et qui démontrent l'extrême variété des phénomènes provoqués par l'action de la pression.

c) *Système : Oxyde d'azote.*

Nous avons indiqué précédemment les raisons qui militent en faveur de la supposition que le gaz NO se décompose sous l'effet d'une pression suffisamment élevée et qui nous ont engagés à appliquer à ce gaz seul les deux modes de compression décrits plus haut.

Digitized by Google

I

Tout d'abord, nous avons condensé dans quelques tubes, plongés dans l'air liquide, de l'oxyde d'azote parfaitement pur, en différentes quantités, de façon à obtenir des pressions différentes. Ce procédé ne permet pas, ainsi que nous l'avons signalé, une estimation suffisamment précise de l'ordre de grandeur de ces pressions, mais, par contre, dans le cas particulier, il présente sur l'autre méthode de compression l'avantage d'éviter le contact entre le mercure et les produits de décomposition de NO.

Après leur retour à la température ordinaire, le contenu de ces tubes était complètement incolore; mais, un jour après, on pouvait déjà reconnaître la *formation d'une vapeur bleu verdâtre et même d'une petite goutte d'un liquide bleu vert* dans ceux de ces tubes qui renfermaient beaucoup de NO, et dans lesquels régnait, par conséquent, la pression la plus forte. La colonne de liquide bleu, qui est de l'anhydride azoteux N_2O_3, a augmenté de jour en jour, comme nous avons pu nous en rendre compte par des mesures au cathétomètre, et a fini par atteindre une certaine limite. Voici d'ailleurs quelques indications sommaires sur les observations qui ont été faites avec quelques-uns de ces tubes. Leur diamètre intérieur est à peu près identique, soit environ 1 mm., mais leur longueur est différente et sera indiquée dans chaque cas. Quant à la température moyenne de la salle dans laquelle ces tubes ont été placés, on peut l'estimer à 15°.

Tube a.

Longueur 150 mm.; le NO condensé occupait, à l'état solide, environ le $^1/_5$ de la capacité totale; la pression agissante, à la température ordinaire, peut être évaluée à 200 atm. au plus. *Il ne s'est rien produit dans ce tube après plus de 6 mois.*

Autres tubes.

Les quantités de NO condensées dans les autres tubes étaient

Digitized by Google

plus fortes, de sorte que les pressions agissantes étaient plus élevées. Dans le tableau I sont indiqués, pour différentes époques, les longueurs en mm. des colonnes de N_2O_3 liquide formées et les accroissements par jour de ces colonnes; ces derniers sont calculés en divisant l'augmentation de longueur par le nombre de jours écoulés d'une époque à l'autre.

TABLEAU I.

	Durée en jours.	Longueur.	Accroissement par jour.
Tube *b*, longueur 130 mm.	1	4,9	4,9
	6	19,3	3,1
	14	27,5	1,0
	184	31,7	0,024
	222	31,7	0,000
Tube *c*, longueur 175 mm.	$1\,^2/_3$	3,2	1,9
	$2\,^2/_3$	7,5	4,3
	5	15,9	3,6
	13	27,5	1,4
	182	36,8	0,055
	220	36,8	0,000
Tube *d*, longueur 160 mm.	$^2/_3$	7,4	11,1
	2	20,9	10,1
	3	26,6	5,7
	11	41,8	1,9
	181	48,2	0,038
	219	48,2	0,000

Comme les quantités de N_2O_3 formées sont évidemment en rapport avec la quantité totale de NO contenue dans le tube, il est préférable pour les comparaisons, de rapporter les longueurs de colonnes de N_2O_3 et leurs accroissements à l'unité de longueur des tubes, soit donc à une même unité de capacité, puisque les tubes ont le même diamètre. C'est ce que nous avons fait dans le tableau II.

Digitized by Google

TABLEAU II.

	Durée en jours.	Longueur de la colonne divisée par la longueur du tube.	Accroissement par jour divisé par la longueur du tube.
Tube *b*	1	0,038	0,038
	6	0,148	0,022
	14	0,212	0,008
	184	0,244	0,0002
	222	0,244	0
Tube *c*	$1\,^2/_3$	0,018	0,011
	$2\,^2/_3$	0,043	0,025
	5	0,091	0,020
	13	0,157	0,008
	183	0,210	0,0003
	221	0,210	0
Tube *d*	$^2/_3$	0,045	0,068
	2	0,131	0,063
	3	0,166	0,035
	11	0,261	0,012
	181	0,301	0,0008
	219	0,301	0

Après inspection de ces chiffres, on est conduit à formuler les quelques remarques suivantes :

Les vitesses de transformation, que nous avons exprimées en accroissements absolus (tableau I) et accroissements relatifs, rapportés à l'unité de longueur du tube (tableau II), diminuent beaucoup avec le temps. Toutefois, au début, il est possible que, dès la formation d'un peu de N_2O_3, la vitesse commence par croître, pour diminuer ensuite continuellement. Un tel phénomène s'est manifesté dans le tube *c*, pour lequel les vitesses sont plus faibles ; pour les deux autres cette période de croissance peut ne pas avoir été observée parce qu'elle est de courte durée. Cet accroissement de la vitesse serait alors attribuable, comme c'est

Digitized by Google

souvent le cas en chimie, à une sorte d'auto-catalyse, due à la présence du corps qui se forme, tandis que la diminution continuelle de la vitesse de transformation de NO provient de l'abaissement de la pression partielle de ce gaz, au fur et à mesure de sa disparition.

Du fait que la réaction n'a pas progressé pendant une quarantaine de jours, à partir du 180me, il semble que l'on soit en droit de conclure à l'existence d'une certaine limite ; celle-ci peut d'ailleurs avoir été atteinte bien avant le 180me jour, puisqu'il n'a pas été fait d'observations pendant les 160 jours précédents. Cette limite ne correspond pas à la disparition totale de NO, car nous avons pu constater, en immergeant les 4 tubes dans l'air liquide, qu'ils contenaient encore beaucoup de NO 6 mois après leur remplissage. De plus, en considérant les colonnes de N_2O_3 formées rapportées à l'unité de longueur des tubes, on voit que ces limites varient d'un tube à l'autre ; elles dépendent sans doute des pressions agissantes, qui elles-mêmes sont déterminées par les quantités de NO condensées. En prenant précisément cette valeur limite comme mesure de la pression agissante, on remarque que c'est bien dans le tube *d*, où cette limite est la plus élevée, que les vitesses de transformation observées ont été les plus grandes.

En comparant les longueurs approximatives des colonnes de NO condensées au-dessus de N_2O_3, durant la dernière immersion dans l'air liquide, nous avons observé, après la fin de la réaction, qu'il y avait beaucoup plus de NO dans le tube *a*, où aucune réaction ne s'était produite, que dans les autres tubes. La réaction, une fois amorcée par une élévation de pression suffisante, peut donc progresser jusqu'à une pression partielle de NO inférieure à celle nécessaire à cet amorçage.

Autre fait, digne de remarque : après réchauffement à la température ordinaire, nous avons constaté l'existence dans le tube *a* d'une petite gouttelette de N_2O_3, dont la formation serait, par

Digitized by Google

suite, due à l'ébranlement causé par l'abaissement subit de température. D'ailleurs, un mois après cette immersion, la gouttelette dans le tube *a* et les colonnes de N_2O_3 dans les autres tubes avaient subi des accroissements de longueur appréciable.

La rupture par la pression du faux équilibre dans lequel se trouve le gaz NO, revêt donc un caractère de complexité, qui nous a paru de nature à exclure jusqu'après étude plus complète du phénomène, toute application des formules de la cinétique chimique, grâce auxquelles on peut déterminer l'ordre de la réaction.

Il faut conclure de cette série d'observations en tubes scellés que, l'oxyde d'azote soumis à une pression suffisamment élevée à la température ordinaire, se transforme en N_2O_3, avec mise en liberté d'azote, réaction qui s'effectue, selon toutes probabilités suivant l'équation :

$$3NO = N_2O_3 + {}^1/_2\, N_2 \,.$$

Il ne s'est formé que peu ou pas de N_2O, gaz dont on aurait sans doute remarqué la condensation (qui se serait produite avant celle de NO), s'il avait pris naissance en quantités notables.

Signalons encore, pour bien mettre en évidence l'effet de la pression, que 2 tubes renfermant du gaz NO à la pression atmosphérique, dans l'un, en présence de mercure, dans l'autre en présence d'eau, n'ont pas manifesté le moindre indice de réaction après plus d'un an.

II

Nous avons ensuite soumis le gaz NO, toujours à la température ordinaire, à des pressions croissantes en utilisant la pompe de compression. En maintenant la pression à 280 atm., nous avons constaté, après une dizaine d'heures, une contraction très appréciable et la coloration bleue de la phase gazeuse. Naturel-

Digitized by Google

lement le ménisque de mercure est fortement attaqué par l'anhydride azoteux formé ; malgré cela, après un jour, il s'est produit une goutte bleu vert de N_2O_3 dans le haut du tube. En prolongant la compression, la longueur de la goutte augmente, comme dans les expériences en tubes scellés ; mais le N_2O_3 qui se forme également dans le voisinage du ménisque de mercure attaque celui-ci continuellement, si bien qu'à la longue, la croûte blanche, résultant de cette attaque, obstrue le tube et rend par conséquent illusoire, l'appréciation de la pression agissante. Pour créer un passage au mercure injecté, nous avons dû opérer une série de détentes et de compressions ; c'est ainsi, qu'en renouvelant de temps à autre la surface du ménisque, nous avons pu soumettre le gaz NO à des pressions comprises entre 300 et 400 atm., jusqu'à l'obtention d'une phase gazeuse ne présentant pas de coloration après plusieurs heures de compression.

L'analyse du corps solide blanc qui provient de l'attaque du mercure a montré qu'il était constitué par du nitrate et du nitrite de mercure et surtout par ce dernier ; quant à la phase gazeuse, elle renfermait de l'oxyde d'azote, à côté d'un gaz non absorbable par la potasse, après son mélange avec de l'oxygène, et qui est sans doute de l'azote.

Vu la complexité des réactions qui interviennent entre le mercure et les produits de la décomposition de NO par la pression, il ne nous semble pas possible de tirer de l'analyse des gaz des conclusions précises sur la nature de cette décomposition. Cette expérience apporte donc surtout une confirmation des essais effectués en tubes scellés en ce qui concerne la formation de N_2O_3.

Pour fixer approximativement l'ordre de grandeur des pressions qui provoquent cette réaction, nous avons opéré de même avec un tube contenant NO, mais à la pression de 150 atm. seulement. Nous n'avons enregistré, après quelques jours, qu'une faible diminution de volume et une légère attaque du ménisque.

Digitized by Google

D'une façon générale, pour observer une décomposition nette, caractérisée par l'apparition d'une coloration bleue, nous avons toujours dû élever la pression jusqu'à près de 250 atm.

Il restait encore à examiner l'influence de l'humidité sur cette réaction. A cet effet, nous avons comprimé NO dans un tube laboratoire dans lequel le ménisque de mercure était surmonté d'une petite couche d'eau. Celle-ci ne paraît pas favoriser sensiblement la décomposition de NO, puisqu'après avoir maintenu la pression à 130 atm. pendant plus d'un jour, nous n'avons pu observer de contraction de la phase gazeuse; là encore, pour provoquer une transformation appréciable, il a été nécessaire de porter la pression à 250 atm.

Les conclusions qui ressortent de cette série de recherches peuvent se résumer ainsi: sous l'effet de pressions d'au moins 250 atm. et à la température ordinaire, le gaz oxyde d'azote se décompose d'une façon appréciable en donnant un liquide bleu, qui est de l'anhydride nitreux, selon toutes probabilités suivant le processus : $NO = {}^1/_2\, N_2 + {}^1/_2\, O_2$; *l'oxygène libéré réagit sur* NO *en excès d'après :* $2NO + {}^1/_2\, O_2 = N_2O_3$; *en sorte que la réaction résultante est :* $3NO = N_2O_3 + {}^1/_2\, N_2$; *cette décomposition est d'autant plus rapide que la pression est plus élevée.*

d) *Système : protoxyde d'azote.*

Le protoxyde d'azote se comporte souvent comme l'oxyde d'azote: il est fortement endothermique et se décompose en ses éléments lorsque la température est suffisamment élevée [1]. Il était donc intéressant de le soumettre à l'action d'une compression prolongée.

Le protoxyde d'azote a été préparé en faisant tomber goutte à goutte une solution de nitrite de potasse dans une solution de

[1] Berthelot, C. R., t. 77, p. 1448 (1873). Meyer, *Pyrotechnische Untersuchungen*, p. 62. Hunter, Z. phys. Chem., t. 53, p. 441 (1905).

Digitized by Google

sulfate d'hydroxylamine [1]. Pour débarrasser des traces d'oxydes supérieurs le gaz déjà très pur que l'on obtient ainsi, nous l'avons mélangé avec de l'oxygène dans un gazomètre de verre, de façon à transformer NO en peroxyde et à l'absorber par l'eau du gazomètre; de là, N_2O a été conduit dans une ampoule plongée dans l'air liquide, où il s'est condensé sous forme d'un solide parfaitement blanc.

Le protoxyde d'azote a tout d'abord été soumis à une pression de 800 atm., à la température ordinaire, soit donc à l'état liquide; nous n'avons, dans ces conditions, reconnu aucune trace de décomposition. Nous avons ensuite, sans plus de succès, soumis le gaz N_2O pendant plusieurs heures à 600 atm. et à des températures allant jusqu'à 420°. Peut-être l'action de la pression se manifeste-t-elle aux températures supérieures à 420°, que nous n'avons pu malheureusement atteindre, car les tubes ne résistaient plus à la pression.

Ces expériences montrent donc que le protoxyde d'azote est beaucoup plus stable que l'oxyde d'azote, en ce qui concerne l'action de la pression; la condition nécessaire à sa décomposition semble être avant tout une température assez élevée pour désagréger la molécule. Néanmoins nous nous proposons de reprendre ces essais en utilisant des tubes capillaires résistant à des températures supérieures à celles où nous avons expérimenté.

e) *Système : Azote-hydrogène.*

La compression du composé endothermique NO a pour effet, comme on vient de le voir, de mettre en liberté de l'azote; il nous a paru intéressant d'examiner jusqu'à quel point l'élévation de pression pourrait, inversement, favoriser l'entrée de l'azote dans une combinaison exothermique. Nous avons dans

[1] Réaction proposée par V. Meyer (Lieb. Ann., t. 175, p. 141) et appliquée par Ph. Guye et Bogdan (J. Ch. phys., t. 3, p. 551).

Digitized by Google

ce but soumis à la compression un mélange constitué par 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'azote, soit les proportions dans lesquelles ces deux éléments forment de l'ammoniaque, suivant la réaction exothermique :

$$^3/_2\, H_2 + {}^1/_2\, N_2 = NH_3 + 12 \text{ cal.}$$

Dans ce cas, nous n'avons pas constaté d'action chimique à la température ordinaire, bien que nous ayons maintenu le mélange à des pressions voisines de 900 atm., pendant plusieurs heures. Il est possible cependant que des pressions plus élevées, ou des pressions du même ordre, mais agissant à des températures supérieures à la température ordinaire, provoquent la formation d'ammoniaque; cela semble résulter, en particulier, d'un travail de Haber[1], qui a eu recours à l'action combinée de la température, de la pression et d'un catalyseur.

f) *Système : Oxyde de carbone.*

Le gaz CO n'est pas un composé endothermique, mais comme sa décomposition suivant:

$$2\, CO = CO_2 + C + 38{,}7 \text{ cal.}$$

est fortement exothermique et qu'il renferme, par conséquent, de l'énergie disponible, il nous a semblé indiqué de le soumettre à l'action des pressions élevées. Cette décomposition a d'ailleurs été observée par H. Sainte-Claire Deville[2] et par Berthelot[3] au rouge sombre; elle est notablement accélérée par des catalyseurs tels que : charbon, poudres métalliques[4], etc.; avec la

[1] Zeit. f. Elek., t. 16, p. 244 (1910).
[2] C. R., t. 59, p. 873 (1864).
[3] Bul. Soc. Chim., 3e série, t. 5, p. 567 (1891).
[4] Boudouard, Ann. Ch. et Ph., 7e série, t. 24, p. 5 (1901). — Schenk et Zimmermann, Ber., t. 36, p. 1231 (1903). — Smits et Wolf, Zeit. f. phys. Ch., t. 45, p. 199 (1905).

Digitized by Google

poudre de nickel, en particulier, elle devient déjà appréciable un peu au-dessous de 300°. D'autre part, la courbe des produits *pv* (de la pression par le volume) en fonction de *p*, établie par Amagat[1] à la température ordinaire et jusqu'à 400 atm. environ, est absolument normale, ce qui démontre que dans ces conditions aucune décomposition n'est intervenue.

L'oxyde de carbone a été préparé en déshydratant l'acide oxalique par l'acide sulfurique concentré; le gaz dégagé a été débarrassé de l'acide carbonique par barbotage dans une solution de potasse, puis, après dessication complète par P_2O_5, il a été recueilli dans un ballon réservoir, d'où l'on extrayait, au fur et à mesure des besoins, les portions destinées à remplir les tubes laboratoires. Un échantillon de ce gaz a été prélevé sur la provision contenue dans le ballon réservoir et soumise à l'analyse; celle-ci a démontré que le gaz était de l'oxyde de carbone absolument pur.

Après avoir maintenu l'oxyde de carbone à la température ordinaire sous des pressions allant jusqu'à 800 atm., pendant plusieurs jours, nous n'avons pu constater de contraction permanente, même en présence d'amiante platinée. Il paraissait donc nécessaire d'opérer à des températures plus élevées.

Nous avons alors porté le gaz à la température de 320° environ, en nous assurant que le ménisque de mercure restait bien en dehors de la zone de chauffe pendant la compression; ceci afin d'éviter toute action catalytique de la part du mercure[2]. A cette température de 320°, et déjà à la pression de 400 atm., il s'est produit, après une dizaine d'heures, une décomposition caractérisée par une légère contraction permanente. Pour accélérer la décomposition, nous avons alors opéré à la pression de 600 atm., toujours à la même température: après 9 heures, nous

[1] Ann. Ch. et Phys., 5e série, t. 19, p. 345 (1880).

[2] D'ailleurs, soit avant, soit au cours des compressions, le mercure n'a jamais pénétré dans la partie du tube capillaire où le gaz se trouvait refoulé.

Digitized by Google

avons observé une dénivellation de 11 mm., soit une diminution de 1,5 $^0/_0$; après 20 heures, la dénivellation totale atteignait 67 mm., soit une diminution totale de 10 $^0/_0$. En outre, dans la partie chauffée du tube, nous avons constaté la présence d'un faible dépôt grisâtre; c'est peut-être à l'action catalytique de ce dépôt qu'est due l'accélération de la décomposition entre la 10me et la 20me heure. Un autre échantillon de l'oxyde de carbone a été analysé, après avoir été comprimé dans les mêmes conditions pendant 11 heures; nous y avons trouvé 5,5 $^0/_0$ d'acide carbonique. Quant à la nature chimique du dépôt grisâtre, nous ne pouvons guère nous prononcer à cet égard, la quantité formée étant par trop faible.

En remarquant que la réaction provoquée par la pression est accompagnée de la production CO_2 on est amené à lui attribuer l'équation :

$$2\,CO = C + CO_2$$

ou encore :

$$nCO = C_{n-1}O_{n-2} + CO_2\,.$$

Le dépôt pourrait être alors soit du carbone très finement divisé, soit un des oxydes inférieurs de carbone, dont Berthelot[1] a reconnu la formation dans l'action de l'effluve sur l'oxyde de carbone, soit encore un mélange de ces différents corps.

Il résulte de ces recherches que l'oxyde de carbone subit, sous l'effet des pressions élevées et à la température de 320°, où ce corps pouvait être considéré comme stable, tout au moins en l'absence de catalyseur[2], *une décomposition caractérisée par une contraction permanente et la formation d'acide carbonique.*

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. 11, p. 132.

[2] Sabatier et Senderens, (Bul. Soc. Chim., t. 29, p. 294 (1903), ont trouvé que la décomposition de l'oxyde de carbone, en présence de nickel, est totale vers

t à la stabilité de ce gaz aux températures très élevées, [Jaquerod et
(C. R., t. 140, p. 1542, 1905 et Arch. Sc. phys. et nat., t. 20, p. 602, 1905),

Digitized by Google

g) *Système : oxyde de carbone-acide chlorhydrique.*

Le mélange en proportions égales de ces deux gaz a été soumis à une température de 320° et à une pression de 500 atm., pendant plusieurs jours, *sans donner lieu à une transformation caractérisée par une contraction permanente.* Il est bien naturel que dans ces conditions, la réaction de décomposition de CO ne se soit pas manifestée, car, dans le mélange, ce gaz se trouve à une pression partielle de 250 atm. seulement; or, comme on l'a vu, la décomposition de CO ne commence à devenir appréciable qu'à partir de 400 atm.

h) *Système : Cyanogène.*

Le cyanogène est, comme on sait, un composé fortement endothermique; il renferme donc de l'énergie disponible et se trouve, dans les conditions ordinaires, éloigné de l'équilibre le plus stable. A ce titre, il était intéressant d'étudier l'action exercée sur lui par la pression à différentes températures.

En 1868, Troost et Hautefeuille[1] ont reconnu que, dans la préparation du cyanogène par calcination du cyanure de mercure, il se forme d'autant plus de paracyanogène, isomère brun et solide du cyanogène, que la pression est plus élevée. Il y avait donc déjà là une indication sur le rôle spécial joué par la pression. Ces deux expérimentateurs ont établi, d'autre part, que la transformation du cyanogène en paracyanogène est réversible à partir de 500° environ, température à laquelle le paracyanogène manifeste déjà une tension de décomposition en cyanogène

ont trouvé une densité normale un peu au-dessus de 1000°], elle n'a rien que de très naturel, puisque, par élévation de la température, la réaction $2CO = CO_2 + C$ devient réversible et progresse dans le sens endothermique, soit dans le sens de la formation de CO.

[1] C. R., t. 66, p. 735 et 795 (1868).

Digitized by Google

d'une cinquantaine de millimètres de mercure. Au-dessous de 500°, le cyanogène devrait donc se transformer intégralement en paracyanogène.

Les tonalités thermiques caractérisant ces combinaisons sont 73-70 Cal.[1] pour la décomposition d'une mol.-gr. de gaz cyanogène en ses éléments et 50 Cal. pour la transformation d'un mol. gr. de cyanogène en paracyanogène (chiffre calculé à partir des tensions de décomposition du paracyanogène). Il résulte de ces valeurs qu'aux basses températures, où le principe du travail maximum est applicable, le cyanogène est en faux équilibre et devrait subir une décomposition en $(C_2 + N_2)$, système le plus stable, ou aussi en paracyanogène, système de stabilité intermédiaire.

Le cyanogène a été préparé par calcination du cyanure de mercure en présence de chlorure mercurique, suivant la réaction :

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + (CN)_2 ;$$

le gaz dégagé a été desséché puis purifié par distillations fractionnées.

Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus et qui mettent bien en évidence l'action de la pression. Après avoir chauffé le cyanogène dans une ampoule, pendant 54 heures à 220° et sous la pression de $^3/_4$ atm. environ, nous n'avons pu constater la moindre trace de transformation; dans ces conditions le cyanogène persiste donc dans son état de faux équilibre. En opérant à la même température, mais à la pression de 300 atm., nous avons mesuré, après 6 heures, une contraction de 10 $^0/_0$ et nous avons observé dans la partie chauffée du tube laboratoire un dépôt abondant de paracyanogène. Le mercure injecté par le compresseur étant tenu, comme toujours, en dehors de la zone chauffée, la rupture du faux équilibre doit être attribuée à l'influence de la pression élevée.

[1] Berthelot indique 73 et Thomsen 70.

Digitized by Google

Ces lectures faites, nous avons continué l'opération aux mêmes température et pression. Après 7 heures, la contraction n'a plus été que de 1 $^0/_0$; la réaction a donc subi un ralentissement considérable. Enfin, après une nouvelle chauffe de 10 heures à 220° et à 300 atm., nous n'avons plus observé de changement. La formation du paracyanogène, caractérisée par une contraction, paraît donc atteindre une certaine limite dans ces conditions de température et de pression.

Pour obtenir, à la pression ordinaire, une transformation appréciable, il faut élever la température jusqu'à 310°. Il se forme alors, après plusieurs heures, un faible dépôt de paracyanogène, accompagné d'une très faible diminution de pression; puis la réaction s'arrête complètement. A 400°, et toujours à la pression atmosphérique, la transformation progresse plus vite, mais elle est également limitée à une concentration de 10 $^0/_0$ environ, atteinte après 280 heures de chauffe, car après une nouvelle chauffe de 3 jours, l'état est resté stationnaire. Nous reviendrons plus loin, dans le chapitre suivant, sur ces transformations partielles réalisées dans des conditions où elles devraient être totales et qui sont à l'appui de l'existence de zones de faux équilibres avec réaction limitée.

Quant aux produits de la réaction, l'analyse a montré que le cyanogène chauffé à 400°, à la pression ordinaire, ne subit que la transformation en paracyanogène; par contre, le tube laboratoire, dont le contenu a été maintenu à 220° et sous 300 atm., renfermait après l'opération 16 $^0/_0$ d'azote. L'action d'une forte pression a donc favorisé la formation du paracyanogène et provoqué, en outre, la décomposition du cyanogène en ses éléments. Il est à remarquer que cette décomposition, n'étant pas accompagnée d'une variation de volume, ne peut être suivie, comme la production du paracyanogène, en mesurant ces contractions.

Nous avons également soumis le cyanogène à des pressions croissantes, aux températures inférieures à 220°, et nous avons

Digitized by Google

constaté qu'à la longue, il se formait aussi du paracyanogène, caractérisé par sa couleur brune, même aux températures et pressions voisines des valeurs critiques. Toutefois, il ne semble pas que pour ce corps la détermination des constantes critiques soit gênée par cette réaction, qui s'effectue très lentement et aboutit à la formation d'un corps solide [1].

En définitive, pour le cyanogène, l'élévation de pression permet de rompre un état de faux équilibre dans le sens de la formation de systèmes plus stables.

i) *Système : Acétylène.*

Comme le cyanogène, l'acétylène est un composé fortement endothermique ; comme lui, sous l'action prolongée de températures suffisamment élevées, il a une tendance à former des polymères et à se décomposer en ses éléments. Il restait donc à étudier l'influence de la pression sur ces réactions.

Ce gaz a été préparé à partir du carbure de calcium et de l'eau, et purifié par barbotage dans une solution de permanganate, puis par distillations fractionnées.

L'acétylène a été chauffé dans une ampoule à 220° et à la pression atmosphérique pendant 26 heures, sans qu'il ait manifesté la moindre trace de décomposition ; par contre, à la même température, mais à 300 atm., nous avons mesuré, après 24 heures, une contraction de 10 $^0/_0$, qui est due, de même que la coloration brune apparue, à la formation de polymères. En continuant l'opération dans les mêmes conditions pendant 24 heures, nous n'avons pas constaté d'augmentation sensible de la contraction, ce qui semble indiquer que la transformation est limitée. Sur un autre échantillon l'action de la pression s'est déjà manifestée par une contraction et la formation de polymères,

[1] Voir au sujet des constantes critiques du cyanogène : Cardoso et Baume, C. R., t. 151, p. 141 (1910).

Digitized by Google

après une chauffe d'une dizaine d'heures à 100° et à 300 atm. Cette transformation est devenue appréciable, à la pression ordinaire, en portant l'acétylène à la température de 340° ; après 3 jours de chauffe, la réaction semble atteindre une limite caractérisée par une contraction de 3 %. *En résumé, l'acétylène est comparable au cyanogène, en ce qui concerne l'influence de la pression.*

k) *Système : Méthane.*

Comme on vient de le voir, l'acétylène, hydrocarbure non saturé et endothermique, subit une action chimique de la part de la pression. Par contre, en tenant compte des considérations développées plus haut, on prévoit que le méthane, hydrocarbure saturé et fortement exothermique ne sera pas affecté par l'élévation de la pression. En effet, ainsi que cela résulte des équations thermochimiques ci-dessous, aucune des transformations possibles ne dégage de l'énergie.

$$CH_4 = C + 2H_2 \quad -21{,}2 \text{ cal.},$$
$$2CH_4 = C_2H_6 + H_2 \quad -15{,}0 \text{ cal.},$$
$$2CH_4 = C_2H_4 + 2H_2 \quad -45{,}1 \text{ cal.},$$
$$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2 \quad -90{,}2 \text{ cal.}$$

D'ailleurs, il est bien connu que le méthane est également l'hydrocarbure qui résiste le mieux à l'élévation de température.

Malgré les résultats négatifs présumés, il nous a paru intéressant de soumettre le méthane à l'action prolongée de la pression. Le gaz que nous avons utilisé dans ce but a été préparé à partir de l'iodure de méthyle par la réaction de Grignard ; il a été convenablement desséché, puis purifié par une série de distillations fractionnées. Nous l'avons comprimé à la température ordinaire, en nous servant de la méthode des tubes scellés, mettant ainsi à profit le fait que la température critique (—82°) de ce gaz est bien inférieure à la température ordinaire. D'après

Digitized by Google

le degré de remplissage des tubes scellés, nous estimons que les pressions qui y régnaient étaient de l'ordre de 400 atm. environ.

Plus de 3 mois après, nous n'avons constaté dans ces tubes aucun changement dénotant une réaction, laquelle dans ces conditions de pression et de température, eût été suivie de l'apparition d'un corps solide ou liquide, puisque le méthane est le seul hydrocarbure dont la température critique soit inférieure à 0°.

Chapitre III.

Remarques générales et conclusions.

Bien que nos recherches doivent être continuées et porter en outre sur d'autres systèmes, il est, dès maintenant possible de dégager des résultats obtenus quelques conséquences suffisamment générales pour caractériser l'action chimique des pressions élevées sur les systèmes gazeux qui sont éloignés de leur état d'équilibre.

Il convient de remarquer tout d'abord que l'hypothèse, prise comme point de départ et développée dans l'Introduction, s'est bien trouvée confirmée par les résultats acquis, que nous récapitulons ici :

Les gaz NO, CO, C_2N_2, C_2H_2, ont donné lieu, sous l'effet des pressions élevées, à des réactions dégageant de l'énergie : pour NO, ces réactions se sont manifestées à la température ordinaire ; pour CO, C_2N_2, C_2H_2, nous avons dû opérer à des températures plus élevées. Le gaz N_2O n'a pas été affecté par une pression de 100 atm. agissant à 400°, non plus que le système $N_2 + 3H_2$, par des pressions de 900 à 1000 atm. à la température ordinaire. On peut néanmoins considérer comme probable que ces systè-

Digitized by Google

mes, soumis à des températures supérieures, eussent subi une action chimique de la part de la pression.

En ce qui concerne l'efficacité de l'action de la pression, il est donc permis de dire que, si la présence d'énergie disponible est une condition nécessaire, la stabilité plus ou moins grande de l'édifice moléculaire entre également en ligne de compte, ce qui exige une certaine température pour chaque système. Ces conditions réalisées, les deux facteurs, température et pression, pourront alors concourir à favoriser l'établissement de l'équilibre le plus stable; l'élévation de pression parce qu elle rapproche les distances moyennes des atomes des différentes molécules, l'élévation de température, parce qu'elle opère une action désagrégeante à l'intérieur des molécules mêmes.

Les réactions chimiques qui interviennent, ainsi que nous l'avons vu, dans certains gaz ou mélanges gazeux, soumis à l'action de pressions suffisamment élevées, prouvent qu'il faudra souvent tenir compte de cette action chimique dans l'étude de problèmes que l'on serait tenté d'envisager à un point de vue purement physique, comme la détermination de la compressibilité ou des constantes critiques des gaz ou de leurs mélanges.

Il serait illusoire, par exemple, d'étudier, sous des pressions élevées, la compressibilité de l'oxyde d'azote, à la température ordinaire, et celle de l'oxyde de carbone à 300°, puisque ces corps subissent des décompositions. Tout aussi inutiles seraient les tentatives de mesure des constantes critiques de certains corps ou systèmes de corps pour lesquels une pression de l'ordre de grandeur de la pression critique peut provoquer l'établissement de systèmes plus stables. Plusieurs expérimentateurs d'ailleurs, ont été arrêtés par des phénomènes dus à l'action de la pression, telle que nous l'avons caractérisée. Rappelons, à ce sujet, les recherches de Ph.-A. Guye, Mallet et Radice[1], qui,

[1] Arch. Sc. phys. et nat. de Genève, t. 13, p. 30 (1902).

Digitized by Google

en déterminant les constantes critiques des liquides organiques, ont observé des décompositions pour plusieurs de ces corps, tels que l'aniline, l'anisol, etc., lesquels, comme beaucoup de substances organiques, renferment de l'énergie disponible. Citons également, à titre d'exemple de système constitué par deux corps, le système $(CH_3)_2O$ — HCl, dont Kuenen a tenté de déterminer les compressibilités et les constantes critiques. A une certaine température, et sous une certaine pression, cet expérimentateur a constaté la formation d'eau et de chlorure d'éthyle. Celle-ci résulte sans doute de la réaction :

$$(CH_3)_2O + HCl = C_2H_5Cl + H_2O + 28 \text{ cal.},$$

qui, par sa tonalité thermique, dénote en effet que ce système renferme de l'énergie disponible.

En ce qui touche la possibilité de ces réactions perturbatrices, il semble donc bien, à la suite de nos recherches, que l'on puisse formuler le principe suivant : Dans l'étude des compressibilités de systèmes gazeux aux pressions élevées ou dans la détermination des constantes critiques de ces systèmes, il faut toujours prévoir, à partir de certaines températures, la possibilité de réactions chimiques, toutes les fois que le système comporte de l'énergie disponible.

Nous croyons utile de revenir ici sur les réactions auxquelles a donné lieu le système NO—HCl (p. 116) et qui présentent peut-être le caractère d'une certaine généralité, car elles mettent en évidence les phénomènes différents que l'on peut observer, si l'on élève la concentration d'un système par condensation, à l'aide d'une élévation de pression ou d'un abaissement de température. L'abaissement de température a conduit à la formation d'un composé d'addition, à la suite d'un phénomène réversible ; la compression a fourni des réactions de substitution, par un phénomène irréversible tendant à l'établissement du système de stabilité maximum.

Digitized by Google

Envisageant maintenant les élévations de température et de pression, qui toutes deux sont de nature à favoriser la marche d'un système vers un état d'équilibre plus stable, il convient de signaler les effets notablement différents que peuvent provoquer ces deux modes d'action. Soit par exemple, l'oxyde d'azote: Portons la température à 700° environ, NO se décomposera totalement en ses éléments, et après retour à la température ordinaire, nous nous trouverons en présence du système $N_2 + O_2$. En élevant par contre la pression, à la température ordinaire, comme nous l'avons fait, nous engendrerons un système constitué par un mélange d'azote, d'oxyde d'azote et d'oxydes supérieurs d'azote; nous obtenons donc ainsi un système fortement condensé. Suivant les cas, l'effet d'une compression se distinguera par conséquent nettement de celui résultant d'une élévation de température ou de l'action d'un catalyseur.

Il nous reste à préciser le rôle de la pression, en tant qu'agent de rupture des états dits de « faux équilibres ». On sait que l'on désigne sous ce nom tout état qui ne correspond pas à l'équilibre le plus stable du système considéré, dans les conditions particulières de pression et de température où il se trouve, par ex., le gaz NO à la pression et à la température ordinaires.

Au sujet de ces « faux équilibres » les opinions sont partagées; les uns, avec M. Duhem, admettent que les faux équilibres sont des états réels et permanents, c'est-à-dire susceptibles d'une existence indéfinie; les autres, notamment M. Bodenstein [1], affirment au contraire qu'un système tend toujours vers son état d'équilibre le plus stable, mais dans certaines conditions, avec une vitesse si faible que le système paraît être au repos dans un état totalement différent de l'état d'équilibre véritable [2].

Bien que nos recherches n'aient pas été entreprises et exécu-

[1] Bodenstein, Z. phys. Chem., t. 39, 1899.

[2] Voir à ce sujet, l'important chapitre que M. Duhem a consacré aux faux équilibres dans la dernière édition de son traité *Thermodynamique et Chimie*, (Paris 1910).

Digitized by Google

tées dans le but spécial de trancher définitivement cette question, il semble bien que l'action de la pression, telle qu'elle s'est manifestée, s'adapte mieux au point de vue soutenu par M. Duhem. Citons, comme particulièrement caractéristiques à ce sujet, les phénomènes présentés par la compression de l'oxyde d'azote et de ses mélanges avec l'acide chlorhydrique, entre autres celui-ci que nous nous permettons de remettre sous les yeux du lecteur : de l'oxyde d'azote, soumis à une certaine pression dans un tube, n'a pas subi de transformation après plus de 6 mois, tandis que, dans un autre tube, une pression un peu supérieure a amorcé une réaction, qui est devenue appréciable après quelques heures déjà. Rappelons également, que les transformations de l'oxyde d'azote, de l'acétylène et du cyanogène, que nous avons observées paraissent limitées dans des conditions où elles devraient être totales.

En définitive, les résultats déjà obtenus prouvent qu'une élévation de la pression, agissant sur un système gazeux renfermant de l'énergie disponible, est de nature à provoquer, si elle est suffisante, des phénomènes d'ordre chimique, qui correspondent à l'établissement d'un équilibre plus stable. De prime abord, il nous avait semblé possible, de formuler cette action par des relations, en prenant comme bases les quantités d'énergie disponible et les valeurs des pressions nécessitées par ces réactions. Mais, à l'examen, les phénomènes se sont présentés avec un caractère de complexité tel qu'il exclut tout calcul de ce genre, aussi longtemps du moins que les matériaux expérimentaux n'auront pas été réunis en plus grand nombre, dans ce domaine encore peu exploré de la Chimie.

Nous avons pu faire construire le compresseur qui a été utilisé, grâce à une subvention de la Société auxiliaire des Sciences et des Arts de Genève, à laquelle nous nous permettons d'exprimer ici, nos vifs remerciements.

Laboratoires de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève. Septembre 1910.

Digitized by Google

OBSERVATIONS COMPARÉES ENTRE LA VITESSE DES RÉACTIONS ET LA FLUIDITÉ DU MILIEU [1]

PAR M.

ERNEST-S. GRUMELL

INTRODUCTION

Les expériences entreprises par Menschutkin [2] sur l'influence des dissolvants organiques divers, et plus tard par Buchböck [3] et d'autres auteurs [4] sur l'influence des sels neutres, ont démontré que le milieu joue un rôle important dans les réactions chimiques.

L'étude théorique de ce problème était subordonnée, d'une part, au développement de la théorie de la catalyse dont les points principaux ont été énoncés par Ostwald [5], d'autre part aux conceptions nouvelles résultant des progrès de la théorie des ions. Euler [6] avait supposé que toutes les réactions se font entre les ions et que le degré de dissociation varie d'un milieu à un autre, la vitesse étant proportionnelle à la dissociation. L'effet des sels neutres serait par exemple d'augmenter la dissociation de l'eau, par suite le nombre des ions H et OH. Dans cet ordre d'idées, Kullgren [7] attribuait le changement de la vitesse d'inversion avec la température à l'augmentation de la dissociation du sucre. Plus tard cette hypothèse fut combattue par Wegscheider [8]. Pour se rendre compte du fonctionnement

[1] Mémoire reçu le 20 octobre 1910 *(Réd.)*.
[2] Zeits. f. ph. Ch., 6, 41 (1890).
[3] Ibid., 23, 122 (1897).
[4] VAN'T HOFF, Vorlesungen I, p. 214.
[5] « Ueber Katalyse » Leipzig, Hirzel (1902).
[6] EULER, Zeits. f. ph. Ch., 32, 348 (1900); 36, 641 (1901); 40, 498 (1902).
[7] Ibid., 43, 701 (1903).
[8] Ibid., 39, 257 (1902).

Digitized by Google

catalytique des acides, Rohland[1] suppose que les ions H des acides se combinent avec les OH de l'eau pour former une molécule H_2O « in statu nascendi, » et que ces molécules H_2O dans cet état jouent précisément le rôle important.

Plus récemment van't Hoff[2] a indiqué que l'influence du milieu peut être séparée en deux actions, dont l'une s'exerce également sur les deux réactions réciproques, tandis que l'autre opère un déplacement d'équilibre. Ce dernier est en rapport direct avec le coefficient de partage, entre les différents milieux, des corps dissous et pourrait s'expliquer par l'étude de ces coefficients. Tant que les coefficients sont proportionnels à la solubilité, on peut, par division, éliminer cette influence et il nous reste pour l'équation de la vitesse

$$\frac{dc}{dt} = k\frac{C}{S}, \text{ où S est la solubilité.}$$

Cette expression ne dépend que de l'influence catalytique et doit, suivant van't Hoff, faciliter la recherche d'un rapport entre la vitesse et les propriétés physiques du milieu.

Elle a été mise à l'épreuve par Buchböck[3] et l'on a trouvé en effet un certain rapport entre la vitesse et la viscosité. Cependant les résultats ne sont pas concluants, et, si cette relation existe, la viscosité n'agira pas nécessairement comme une propriété purement catalysatrice, mais au contraire il en résultera un déplacement d'équilibre ainsi que l'a démontré Pissarjewski[4].

Pour les besoins de la théorie Buchböck suppose l'existence d'un corps intermédiaire de la même façon qu'Arrhenius[5] a imaginé qu'une partie du sucre, lors de l'inversion, se transforme instantanément dans une autre modification, et que c'est préci-

[1] Zeitsch. f. ph. Ch., 56, 319 (1906).
[2] Van't Hoff, Vorlesungen I, p. 218.
[3] Zeitsch. f. ph. Ch., 34, 229 (1900).
[4] Zeitsch. f. ph. Ch., 63, 257, 457 (1908).
[5] Ibid., 4, 231 (1889).

Digitized by Google

sément ce sucre actif qui se transforme en dextrose et levulose; la concentration du corps intermédiaire est alors proportionnelle à celle du corps dont il provient. Buchböck a supposé d'abord qu'un pareil équilibre resterait le même dans tous les dissolvants et, en outre, que le coefficient de partage du corps intermédiaire est proportionnel à celui du corps primitif. Mais si on admet l'existence d'un corps intermédiaire dans un équilibre tel que : $COS + H_2O \rightleftharpoons CO\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}$, cet équilibre doit être aussi susceptible d'un déplacement et le coefficient de partage, semble-t-il, pourrait être tout à fait différent.

Au lieu de faire entrer dans l'expression de van't Hoff la solubilité des corps qui vont disparaître, von Halban[1] a montré que la vitesse peut être proportionnelle à la solubilité des corps qui seront formés. Et, en effet, les réactions étudiées par lui, ainsi que d'autres examinées par Walden[2] s'expliquent mieux dans cette conception que dans celle de van't Hoff. En même temps, von Halban maintient qu'il n'existe pas de rapport entre la vitesse et les propriétés physiques.

Il faut remarquer, à ce sujet, qu'on a toujours essayé de trouver une relation entre la vitesse et une seule propriété, soit la viscosité ou la constante diélectrique. Il serait peut-être plus rationnel d'envisager les deux facteurs à la fois; car l'influence exercée par l'un pourrait être masquée, dans une certaine mesure, par le rôle joué par l'autre. Toutefois, en tenant compte de la solubilité, dans l'une ou l'autre des méthodes qui viennent d'être citées, il est possible qu'on élimine le rôle de la constante diélectrique (propriété qui souvent — sinon toujours — marche de pair avec la solubilité), et qu'ainsi il soit plus facile d'arriver à une relation.

[1] Zeitsch. f. ph. Ch., 67, 129 (1909).
[2] Ibid., 61, 683 (1908).

Digitized by Google

Dernièrement le problème a été abordé par Trautz[1], qui a déduit des formules basées sur les principes de la thermodynamique des relations entre les constantes de vitesse, les coefficients de température et les tonalités thermiques des réactions. Ces relations ne sont guère susceptibles d'une application courante, mais néanmoins certaines de leurs conséquences sont d'accord avec les faits.

En résumé les seules expériences, qui ont eu pour but de chercher une relation entre la viscosité et la vitesse de la réaction, sont celles de Buchböck[2]. D'autre part, l'influence de la viscosité sur l'équilibre dans divers milieux a été étudiée par Pissarjewski[3], qui a supposé que les molécules du corps réagissant s'associent avec un certain nombre de molécules du dissolvant, et que ce nombre varie d'un milieu à un autre, d'où des différences dans les frottements subis. Ajoutons encore que si les transformations des corps radioactifs paraissent être indépendantes de la température, cela provient peut-être de ce que la résistance du milieu (et par conséquent les variations de cette résistance) cesse d'agir[4].

Comme, en général, la vitesse de réaction dépend nécessairement de la résistance du milieu, qui peut être caractérisée par sa viscosité, il nous a semblé utile, sur les conseils de M. le prof. Ph.-A. Guye, de comparer, dans de bonnes conditions, les variations de la vitesse et les variations de la viscosité du milieu. Dans ce but, nous avons déterminé, à diverses températures, pour deux réactions chimiques typiques, la vitesse de la réaction, ainsi que la viscosité du milieu où s'effectue la réaction.

[1] Zeitsch. f. ph. Ch., 64, 53 (1908). 66, 496 (1909). 67, 93 (1909).
[2] *Loc. cit.*
[3] *Loc. cit.*
[4] Ph.-A. Guye, Journal Ch. Phys. (1908).

Digitized by Google

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. *Recherches sur la vitesse d'inversion du sucre et sur la viscosité du milieu, à diverses températures.*

Cette réaction, comme celle de la saponification de l'acétate d'éthyle, est bien connue, aussi nous bornerons-nous à donner la description du dispositif particulier adopté pour les mesures aux diverses températures. Il est représenté schématiquement par la fig. 1.

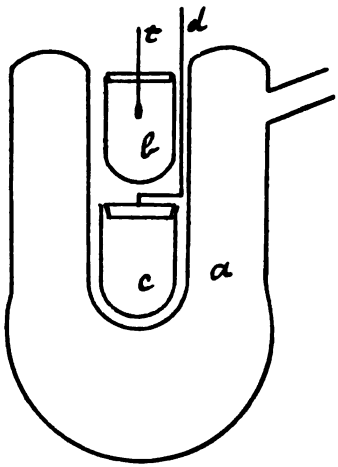


Fig. 1.

C'est une simple jaquette *a* à double paroi munie d'un réfrigérant. La cavité qui est maintenue à température constante par les vapeurs du liquide bouillant, peut contenir deux éprouvettes *b* et *c*, chacune de 15 cm³ de capacité.

Dans les éprouvettes sont versés respectivement 10 cm³ de la solution du sucre et 10 cm³ de la solution de HCl. Elles sont fermées à l'aide d'un bouchon et munies d'un petit crochet *d* qui permet de les sortir très rapidement. Un thermomètre *t*, plongé dans l'éprouvette supérieure, indique la température et sert également à agiter les mélanges. Quand la température à laquelle on veut effectuer l'expérience est obtenue, les éprouvettes sont enlevées et leur contenu versé dans la cavité. Cette opération doit se faire avec une rapidité suffisante pour que la température ne varie pas d'une façon appréciable. On admet que la réaction commence au moment même où l'on effectue le mélange. On suit la marche de l'inversion par l'analyse pola-

Digitized by Google

rimétrique de quantités connues, qui sont prélevées et refroidies par immersion dans l'eau glacée. Les lectures sont faites à la température de la chambre, soit à une température à peu près toujours identique, ce qui évite toute correction relative au changement de la rotation avec la température.

Avant de commencer les mesures définitives, il faut trouver les conditions de concentration favorables, afin que les réactions ne se passent, ni trop lentement, ni trop vite, entre les limites de température choisies. Une série d'expériences préliminaires nous a conduit à employer une solution de sucre à 20 °/₀ et une solution d'acide chlorhydrique $^1/_{40}$ normal.

La lecture initiale se faisait en prenant de l'eau pure au lieu d'une solution de HCl.

Les résultats des déterminations sont réunis dans le tableau suivant, où t désigne la durée en secondes, α la déviation polarimétrique et k la constante de la réaction monomoléculaire. Les essais ont toujours été répétés de façon à obtenir pour k une valeur moyenne.

Mesures de la vitesse de réaction.

à 34°

t	α	k	t	α	k
0	289,28	—	—	—	—
268	288,97	0,0001218	294	289,01	0,0000963
419	288,80	0,0001233	441	288,80	0,0001171
∞	285,00	—	—	—	—
		0,0001225			0,0001067

k (moyenne) = 0,0001146

à 55,7°

t	α	k	t	α	k
0	289,28	—	—	—	—
51	288,44	0,001860	51	288,44	0,001860
116	287,65	0,001795	81	288,02	0,001869
186	286,98	0,001799	116	287,59	0,001880
∞	285,00	—	139	287,35	0,001873
		0,001818			0,001870

k (moyenne) = 0,001844

Digitized by Google

à 64°

t	α	k	t	α	k
50	287,46	0,004810	30	288,06	0,004857
98	286,48	0,004706	50	287,42	0,004952
147	285,88	0,004673	98	286,43	0,004858
		0,004729			0,004889

k (moyenne) = 0,004809

à 77,8°

t	α	k	t	α	k
0	289,28	—	15	287,12	0,02034
30	286,02	0,02076	30	286,04	0,02048
52	285,43	0,01919	52	285,45	0,01881
∞	285,00	—	—	—	—
		0,01997			0,01988

k (moyenne) = 0,01992

à 98°

t	α	k	t	α	k
10	285,29	0,1169	6	285,54	0,1498
t	α	k	t	α	k
5	285,92	0,1335	—	—	—

k (moyenne de 3 expériences) = 0,1334.

Les trois dernières expériences ne donnent qu'une première approximation parce que la température n'est pas restée suffisamment constante.

En prenant la moyenne de la température, on trouve que la constante $k = 0,1334$ correspond à une température d'environ 98°.

Les mesures de la viscosité ont été exécutées concurremment avec celles de la vitesse. Le viscosimètre utilisé est du type proposé par Ostwald.

Pour opérer dans les mêmes conditions de température, nous

Digitized by Google

avons également employé une jaquette dont l'orifice est fermé par un bouchon, percé de plusieurs trous pour permettre l'introduction du viscosimètre *a*, du pycnomètre *l* et du thermomètre *t*, comme le montre la fig. 2. La température est restée constante à un dixième de degré près, tout en étant identique en tous les points de l'intérieur de la jaquette.

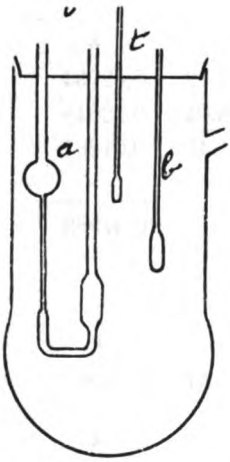


Fig. 2.

La densité a été mesurée à l'aide du pycnomètre, dont la tige est graduée, et qui a été calibré au mercure.

Voici les résultats de ce calibrage :

Volume du réservoir V = 1,80064 cm³.
» d'une division v = 0,0165433 cm³.

La densité résulte alors de la formule :

$$d = \frac{P}{(V + n \,.\, v)(1 + \alpha\theta)}$$

n étant le nombre des divisions, α le coefficient de dilatation du verre, θ la température et P le poids du liquide.

Le temps (t) d'écoulement entre les deux repères gravés sur la tige du viscosimètre est donné par un chronographe.

Pour obtenir la viscosité η, il faut préalablement déterminer la valeur de la constante k du viscosimètre, ce que nous avons fait en comparant les durées observées pour l'eau et le benzène avec les valeurs absolues indiquées par Thorpe et Rodger[1]. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

		t	densité	η (Thorpe)	$k = \frac{\eta}{d \,.\, t}$
Eau	18,7°	680,95	0,998495	0,01036	0,000015237
»	18,7°	680,95	0,998495	0,01053	0,000015487
»	33,3°	496	0,994632	0,007465	0,000015132
Benzène	19,4°	479,5	0,880	0,006544	0,000015508
				(Moyenne)	0,000015320

[1] Phil. Trans. of the Roy. Soc. Londres, t. 185, p. 397 (1894).

Digitized by Google

Dans chaque expérience, le viscosimètre est rempli de la solution immédiatement après le mélange des solutions de sucre et de HCl, et les mesures de la viscosité ont été répétées continuellement depuis le commencement jusqu'à la fin de la réaction. Comme les deux exemples suivants le démontrent, la viscosité ne varie pas avec le temps, ce qui est conforme aux vues de Thorpe et Rodger qui admettent que la viscosité est une propriété additive. Les deux exemples (durées d'écoulement mesurées avec le viscosimètre) sont tirés, le premier des mesures relatives à l'inversion du sucre, le deuxième des mesures relatives à la saponification de l'acétate de méthyle.

Inversion (à 64°)	Saponification (à 34°)
t	t
355.8	434
354,6	433,7
355,3	432,6
355,2	433
355,3	434,2
355,3	434,8
355,3	435
355,8	—
355,4	—

Les viscosités mesurées aux mêmes températures, auxquelles la vitesse de réaction a été étudiée, sont indiquées dans le tableau ci-après dans le cas de l'inversion :

Temp.	n	d	t	$\eta = k \,.\, d \,.\, t$
34	2,15	1,0515	599,98	0,009481
55,7	2,96	1,0234	405.23	0,006353
64	3,35	1,0197	355,33	0,005551
77,8	4,05	1,0130	295.87	0,004592
97	5,55	0,9992	234,30	0,003589

B. *Recherches sur la vitesse de saponification de l'acétate d'éthyle et sur la viscosité du mélange à diverses températures.*

Le dispositif précédemment décrit a été utilisé, à cette différence près que nous n'avons pas employé d'éprouvette. On chauffe 40 cm³ de la solution de HCl à la température voulue

Digitized by Google

dans la jaquette même, après quoi, on ajoute 2 cm³ d'acétate d'éthyle et le mélange est convenablement agité. Par suite de l'évaporation rapide de l'acétate, il est en effet impossible de porter ce corps à la température de l'expérience, mais l'erreur commise en ajoutant 2 cm³ d'acétate à la température ordinaire aux 40 cm³ d'une solution aqueuse de HCl est négligeable. Cette concentration est celle que les expériences préliminaires ont démontrée être la plus favorable. D'autre part, il faut aussi tenir compte du fait que les deux substances ne se mélangent pas instantanément.

Pour l'expérience à 25°, on a employé un thermostat et pour l'expérience à 0°, le vase dans lequel se produit la réaction, ainsi que le viscosimètre étaient immergés dans la glace.

L'acide acétique formé pendant la réaction est dosé à l'aide d'une solution de baryte, et l'acidité initiale est fournie simplement par le dosage des 40 cm³ de HCl $^1/_{40}$ N.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus; les valeurs de k (constante de la réaction monomoléculaire) résultent toujours des moyennes de deux séries d'essais, sauf pour la température de 34°.

Mesures de la vitesse de réaction.

à 0°

t	cc baryte	k	t	cc baryte	k
0	13,14	—	—	—	—
1531	17,26	0,0001106	986	16,00	0,0001117
2689	19,58	0,0001134	1288	16,88	0,0001169
4030	21,60	0,0001172	2470	19,17	0,0001124
4460	22,11	0,0001182	2816	19,80	0,0001138
∞	25,90	—	3927	21,45	0,0001164
		0,0001148			0,0001142

k (moyenne) = 0,0001145

Digitized by Google

à 25°

t	cc baryte	k	t	cc baryte	k
29,3	14,47	0,001631	32,1	14,52	0,001548
80,0	16,36	0,001578	58,3	15,60	0,001595
140,5	18,31	0,001605	85,4	16,59	0,001603
178,3	19,37	0,001631	113,4	17,48	0,001592
229,3	20,59	0,001660	146,1	18,40	0,001579
315,0	22,15	0,001688	199,7	19,87	0,001630
—	—	—	261,1	21,09	0,001622
		0,001632			0,001595

k (moyenne) = 0,001613

à 34°

t	cc baryte	k
27,6	15,41	0,003082
55,9	17,30	0,003065
84,2	18,85	0,003060
112,4	20,20	0,003113
168,9	22,12	0,003126
		0,003089

k = 0,003089

à 46°

t	cc baryte	k	t	cc baryte	k
18	16,43	0,007195	19,2	16,60	0,007154
30	18,13	0,007180	28,6	18,01	0,007299
44,9	19,90	0,007276	38,0	19,20	0,007362
93,1	23,20	0,007244	47,4	20,16	0,007319
—	—	—	75,6	22,30	0,007269
		0,007224			0,007280

k (moyenne) = 0,007252

à 55,8°

t	cc baryte	k	t	cc baryte	k
0	13,14	—	—	—	—
8,7	16,50	0,01525	4,4	14,93	0,01492
15,2	18,64	0,01611	10,4	17,16	0,01580
21,7	20,20	0,01612	17,4	19,25	0,01626
34,6	22,42	0,01630	36,4	22,80	0,01688
46,2	23,70	0,01652	—	—	—
∞	25,90	—	—	—	—
		0,01606			0,01596

k (moyenne) = 0,01601

Digitized by Google

Mesures de viscosités.

Temp.	n	d	t	$\eta = k \cdot d \cdot t$.
0	6,24	1,0091	1365,4	0,02111
25	6,75	1,00402	653,5	0,01005
34	7,32	0,99887	546,8	0,008367
46	7,75	0,99490	434,1	0,006616
55,8	8,15	0,9912	373,0	0,005664

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Au premier abord, il semblait indiqué de chercher à résoudre le problème théoriquement, par des considérations cinétiques. On conçoit aisément, en effet, que la vitesse de la réaction dépende du nombre des rencontres des molécules. Pour un milieu gazeux, Arrhenius[1] a calculé que la vitesse des molécules augmente de $^1/_6$ $^0/_0$ par degré, et, en supposant que le nombre des chocs croisse dans la même proportion, il a démontré que la vitesse de la réaction ne peut pas dépendre uniquement du nombre des rencontres. En effet, le nombre des chocs ne dépend pas seulement de la vitesse des molécules, mais aussi du nombre des molécules réagissant effectivement, et dans un milieu aqueux tel que celui qui nous intéresse, il est possible que, par association avec les molécules du dissolvant, suivant l'idée de Pissarjewski[2], un certain nombre soient exclues de la réaction, ou encore que l'équilibre du corps intermédiaire imaginé par Arrhenius, soit changé de façon à provoquer une variation dans la concentration des molécules.

En tout cas, il semble évident que le nombre des rencontres est d'autant plus grand, toutes choses égales d'ailleurs, que les frottements intérieurs, mesurés approximativement par la viscosité, sont plus faibles, ou, ce qui revient au même, que la fluidité $\frac{1}{\eta}$ est plus grande; ceci résultant de ce que la vitesse des molécules est inversement proportionnelle à la résistance.

[1] *Loc. cit.*
[2] *Loc. cit.*

Digitized by Google

Nous avons renoncé à suivre cette voie déductive pour diverses raisons : d'abord, par le fait de la complication extrême des formules analytiques auxquelles on serait conduit, et ensuite parce que, en milieu aqueux, diverses perturbations se produisent certainement, dont il serait difficile de tenir compte analytiquement, tel en particulier le rôle joué par les molécules d'eau associées et par celles dissociées en ions.

Nous avons donc préféré rechercher d'abord s'il existe ou non quelques relations numériques simples entre les éléments qui mesurent la vitesse de la réaction et ceux qui mesurent la fluidité du milieu. La comparaison directe de ces deux éléments aura en outre l'avantage d'éliminer en grande partie les perturbations dont nous venons de parler, celles-ci exerçant vraisemblablement une influence analogue sur ces deux propriétés.

La première comparaison intéressante à faire résulte de l'étude des graphiques construits sur nos résultats. Elle n'a pas conduit à une conclusion nette.

On a essayé ensuite diverses relations simples, notamment les suivantes, qui se rapportent à l'inversion du sucre.

$\frac{k}{\eta}$	$\frac{k}{\sqrt{\eta}}$	$k\eta$	$k\eta^2$	$\frac{k\eta}{\sqrt{T}}$
0,01209	0,00118	$1,10^{-6}$	$10,10^{-11}$	$6,10^{-9}$
0,2909	0,02319	11	47	64
0,8662	0,06454	26	82	145
4,338	0,2941	91	192	488
37,17	2,231	478	616	2586

$\frac{k\eta^2}{\sqrt{T}}$	$\frac{k\eta}{T}$	$\log k \cdot \eta$	$\sqrt{k} \cdot \eta$
5,10	$3,10^{-9}$	$5,10^{-4}$	$101,10^{-6}$
26	35	80	273
44	79	92	382
102	260	105	658
322	1288	112	1237

On voit qu'il n'existe pas la moindre relation entre les éléments comparés.

La solubilité telle que la définit van't Hoff, a été aussi consi-

Digitized by Google

dérée dans l'inversion du sucre, mais les résultats ont été également négatifs.

En dernier lieu, on a comparé dans les tableaux qui suivent les coefficients de température des vitesses et des viscosités, en calculant ce dernier coefficient de la même façon que l'on calcule le premier, par la formule bien connue de van't Hoff[1] :

$$\log k = a + bt,$$

qui, pour une différence de 10°, revient à

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$$

Les lettres affectées de l'indice k se rapportent à la vitesse de réaction, celles de η à la viscosité.

A. Inversion du sucre.

Température.	k	$\frac{k_{t+10}}{k} = C_k$	b_k
34	0,0001146		
		3,60	0,0556
55,7	0,001844		
		3,17	0,0501
64	0,004809		
		2,80	0,0447
77,8	0,01992		
		2,45	0,0389
99			
		2,56	0,0409
98	0,1334		
		2,69	0,0430
97			

Température.	η	$\frac{\eta_{t+10}}{\eta_t} = C_\eta$	b_η
34	0,009481		
		1,202	0,0801
55,7	0,006353		
		1,177	0,0706
64	0,005551		
		1,148	0,0597
77,8	0,004592		
		1,137	0,0557
97	0,003589		

Comme nous l'avons indiqué dans la partie expérimentale, la dernière valeur de k est entachée d'une incertitude en ce qui concerne la température. Mais il est certain que 2,45 est la valeur la plus faible et que la valeur réelle se trouve entre 2,45 et 2,69 dont la moyenne est 2,56.

[1] Van't Hoff, Vorlesungen, etc. (1901), I, page 224.

Digitized by Google

B. — Saponification.

Température	k	$\frac{k_{t+10}}{k} = C_k$	b_k
0	0,0001145		
		2,88	0,0459
25	0,001613		
		2,056	0,0313
34	0,003089		
		2,037	0,0309
46	0,007252		
		[2,24]	0,0351
55.8	0,01601		

Température	η	$\frac{\eta_{t+10}}{\eta} = C_\eta$	b_η
0	0,02111		
		1,343	0,0128
25	0,01005		
		1,226	0,00884
34	0,008367		
		1,216	0,00850
46	0,006616		
		1,172	0.00690
55,8	0,005664		

La valeur [2,24] qui s'écarte des autres doit provenir d'une erreur expérimentale, ce qui n'est pas étonnant, vu la proximité de la température d'expérience du point d'ébullition de l'acétate d'éthyle.

Dans la quatrième colonne se trouvent les valeurs de (b) qui sont égales aux logarithmes des coefficients figurant dans la troisième colonne divisés par 10. Pour fixer les idées sur ces valeurs, nous donnons l'exemple de calcul suivant :

$$\begin{aligned} \log 0{,}001844 &= \bar{3}{,}2657 = a + 55{,}7b \\ \log 0{,}0001146 &= \bar{4}{,}0592 = a + 34\ b \\ \hline 1{,}2065 &= \qquad 21{,}7b \end{aligned}$$

d'où il résulte

$$b = 0{,}0566 \quad \text{et ensuite} \quad \frac{k_{t+10}}{k} = 10^{10b} = 3{,}60.$$

En considérant les chiffres qui viennent d'être énumérés, on voit de suite que les coefficients de température pour la vitesse de la réaction et pour la viscosité du milieu vont en diminuant.

Digitized by Google

Ceci nous a engagé à chercher s'il n'existait pas une relation entre ces deux quantités. Effectivement, si l'on fait les rapports des coefficients caractérisant les variations de la vitesse de réaction et les variations de la viscosité du milieu, soit $\frac{C_k}{b_\eta}$ et $\frac{b_k}{b_\eta}$, on arrive à des valeurs qui dénotent une constance frappante. En tenant compte du fait que cette constance se réalise pour deux réactions chimiques très différentes, il semble difficile de l'attribuer au hasard.

Les tableaux suivants mettent en évidence la relation dont nous parlons.

Inversion du sucre.

C_k	b_k	b_η	$\frac{C_k}{b_\eta}$	$\frac{b_k}{b_\eta}$
3,60	0,0556	0,0801	44,9	0,694
3,17	0,0501	0,0706	44,9	0,709
2,80	0,0447	0,0597	46,9	0,748
2,45	0,0389	0,0557	43,8	0,698
2,56	0,0409	»	45,9	0,734
2,69	0,0430	»	48,3	0,772

Saponification.

2,88	0,0459	0,0128	225	3,58
2,056	0,0313	0,00884	232	3,54
2,037	0,0309	0,00850	239	3,63
[2,24]	[0,0351]	0,00690	[324]	[5,08]

Pour l'inversion du sucre, en prenant pour C_k, celle des trois dernières valeurs, qui est la plus vraisemblable, soit 2,56, on obtient également de bons résultats.

Pour la saponification, la valeur 2,24 doit être laissée de côté pour la raison déjà indiquée.

Ces expériences démontrent une fois de plus que les variations de k avec la température ne peuvent pas être expliquées

Digitized by Google

uniquement par les changements qu'éprouve une seule propriété physique du milieu où se fait la réaction.

La forte augmentation que subit k avec la température a donc également d'autres causes. Elle tient peut-être aussi à des phénomènes d'ordre chimique, ce qui expliquerait en particulier l'influence spéciale de certains milieux.

Toutefois, comme nous le pensions, nos mesures démontrent qu'il existe une certaine relation entre la vitesse de réaction et la viscosité.

Cette relation est rendue plus vraisemblable encore par le fait que Trautz[1], dans ses déductions thermodynamiques, a indiqué que la diminution du coefficient de température de la constante de la vitesse, est due au changement des chaleurs spécifiques; or, les variations de viscosité sont nettement reliées aux variations de chaleurs spécifiques.

CONCLUSION

En vue d'examiner jusqu'à quel point les variations de la vitesse de réaction avec la température peuvent provenir des variations de la viscosité du milieu, et pour chercher s'il existe une relation entre ces quantités, nous avons étudié expérimentalement les deux réactions suivantes: Inversion du saccharose; Saponification de l'acétate d'éthyle.

En comparant directement les valeurs obtenues pour les vitesses et les viscosités, nous n'avons trouvé aucune relation simple entre ces éléments. Par contre les rapports des coefficients de température de la vitesse de réaction et de la viscosité, calculés par la relation de van't Hoff, présentent une constance remarquable.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève, Octobre 1910.

[1] *Loc. cit.*

Digitized by Google

REVUE

SUR L'INVERSION OPTIQUE DES COMPOSÉS ORGANIQUES [1]

(« Inversion de Walden »)

PAR M.

P. WALDEN.

Dans une série de recherches expérimentales [2] publiées il y a une quinzaine d'années sous le titre: « Sur la transformation réciproque des antipodes optiques », j'ai présenté pour la première fois la preuve que des substances optiquement actives peuvent être transformées directement en leurs inverses, sans passer par la voie indirecte découverte par Pasteur (de 1848 à 1858) dans ses travaux sur les corps racémiques (séparation optique). Depuis lors, ce phénomène a été à plusieurs reprises le sujet de recherches expérimentales et de discussions dans les milieux scientifiques où il est connu sous le nom d' « Inversion de Walden [3] ».

Il y a quelques mois, mon honoré collègue, M. le professeur Ph.-A. Guye, m'offrit de présenter aux lecteurs du *Journal de Chimie Physique* un exposé de l'état actuel de cette question de l' « Inversion

[1] Traduit par M. Th. Renard sur le manuscrit allemand reçu le 16 septembre 1910 *(Réd.)*.

[2] P. WALDEN, Berl. Ber., **29**, 133 (1896); **30**, 2795 et 3146 (1897); **32**, 1833 et 1855 (1899); Journ. russ. phys. chem. Ges., **30**, 483, 491, 502, 632 et 767 (1898).

[3] L' « Inversion de Walden » a été désignée, en allemand, d'une façon différente suivant les auteurs qui s'en sont occupés; ainsi E. FISCHER (Berl. Ber., **39**, 2895 (1906) la nomme « Waldensche Umkehrung », J. H. VAN'T HOFF dans son ouvrage, Lagerung der Atome, IIIme édition, p. 103 (1908) « Waldensche Umlagerung », et S. ARRHENIUS (Theorien der Chemie, IIme éd., p. 83 (1909)) « Waldensche Umwandlung », tandis que A. WERNER la désigne sous le nom de « optische Inversion » dans son Lehrbuch der Stereochemie, p. 74 (1904).

Digitized by Google

optique »; je suis heureux de profiter de cette occasion pour faire connaître les résultats acquis jusqu'à présent, dans des milieux scientifiques où ils n'ont que très peu pénétré, mes travaux ayant été publiés en allemand et en russe. Déjà en 1901, dans la correspondance qu'il entretenait avec moi, notre grand stéréochimiste Le Bel m'exprimait son étonnement de ce « qu'un phénomène aussi intéressant que ces expériences d'inversion ne fût pas mentionné dans les revues annuelles ». Et précisément, le pays qui vit naître Pasteur devait accueillir avec intérêt le phénomène de l'inversion optique que j'avais découvert. Percy Frankland, en 1897, dans son brillant mémoire « Pasteur Memorial Lecture[1] », s'exprimait de la façon suivante : « Avant de quitter le chapitre de l'acide malique, nous désirons encore mentionner le fait qu'à cet acide se rattache la découverte incontestablement la plus importante qui ait été faite depuis Pasteur dans le domaine des composés doués d'activité optique. Nous voulons parler de la transformation remarquable de l'acide malique lévogyre en acide malique dextrogyre et vice versa, au moyen des acides chlorosuccinniques correspondants, transformation effectuée par Walden (Ber., *29*, 133 (1896). »

Peu après, F.-R. Japp, dans son adresse présidentielle à la British Association à Bristol en 1898, adresse qui fut très remarquée, mentionne expressément l'inversion optique[2] : « ..... Nous pouvons cependant citer le fait suivant : malgré l'énorme accumulation de faits acquis en stéréochimie, et malgré le développement des vues théoriques chez les stéréochimistes, on peut à peine signaler une méthode expérimentale de quelque importance pour réaliser la séparation et la transformation des composés optiquement actifs, depuis le moment où Pasteur, il y a presque déjà quarante ans, avait terminé ses recherches classiques. La remarquable découverte faite par Walden d'une méthode de transformation de certains corps énantiomorphes en leurs opposés optiques, est peut-être la seule que nous puissions mentionner. »

Un autre maître de la chimie organique, E. Fischer, consacre les lignes suivantes à ces phénomènes de transformation qu'il désigne sous le nom d' « Inversion de Walden[3] » (en allemand « Waldensche

[1] Percy Frankland, Journ. chem. Soc., 71, 706 (1897).

[2] F. R. Japp, Rep. of the Brit. Assoc. Bristol, 1899, p. 818. Adress : « Stereochemistry and Vitalism ».

[3] E. Fischer, Berl. Ber., 39, 2895 (1906).

Digitized by Google

Umkehrung ») : « Cette découverte a été l'observation la plus remarquable faite dans le domaine des substances optiquement actives depuis les recherches de Pasteur [1]. » — Les représentants les plus autorisés de la chimie théorique et de la chimie physique se sont également intéressés de bonne heure à ce phénomène. Ainsi, en 1896 déjà, W. Ostwald [2] émettait le jugement suivant sur ces transformations optiques : « On conçoit l'importance de ces résultats pour toutes les autres conceptions « spatiales » et nous devons suivre avec attention les essais que l'on ne manquera pas de faire pour expliquer le désaccord qui existe entre la théorie actuelle et ces faits. »

Voici, en résumé, quelle fut la genèse de cette découverte. Dans le but d'éditer un manuel de stéréochimie [3], je faisais, dans les années 1891-1892, des recherches bibliographiques très complètes sur le pouvoir rotatoire optique. Je trouvai une indication de Perkin [4] d'après laquelle les acides chlorofumarique et chloromaléique, ainsi que leurs esters éthyliques, devaient posséder un faible pouvoir rotatoire dextrogyre. Ce fait était en opposition avec la théorie de van't Hoff sur l'atome de carbone asymétrique. A ce moment parut une communication de Le Bel [5], qui démontrait théoriquement et expérimentalement que des composés non saturés (éthyléniques) pouvaient être optiquement actifs.

Pour vérifier cette assertion, je refis les expériences de Perkin et, malgré les précautions les plus minutieuses, je n'obtins que de l'acide chlorofumarique inactif [6]. La contradiction apparente se trouvait donc ainsi écartée. Mais il devenait intéressant pour moi de savoir pourquoi, dans l'essai de Perkin, l'acide tartrique, optiquement actif, en réagissant avec le pentachlorure de phosphore, ne fournit que des composés inactifs. D'habiles expérimentateurs, comme Kekulé, Filetti, avaient en vain tenté d'obtenir des dérivés halogénés actifs en faisant réagir du PCl_5 ou du HCl sur ces oxyacides actifs ; des stéréochimistes comme Eiloart, Hantzsch, E. Fischer, firent ressortir le fait surprenant que l'asymétrie semble disparaître quand on remplace le

[1] E. Fischer, Berl. Ber., **40**, 489 (1907).
[2] W. Ostwald, Zeitschr. phys. chem., **21**, 189 (1896).
[3] Il parut en 1893, sous le titre : C. A. Bischoff et P. Walden, *Handbuch der Stereochemie*.
[4] Perkin, Journ. chem. Soc., 1888, 695.
[5] Le Bel, Bull. Soc. chim., **8**, 613 (1892).
[6] Walden, Berl. Ber., **26**, 210 (1893) et **30**, 2886.

Digitized by Google

groupe hydroxyle par un halogène[1]. Alors la question se posa d'elle-même : « la simple dissimilitude des quatre groupes reliés à l'atome de carbone suffit-elle pour faire apparaître le pouvoir rotatoire ou celui-ci dépend-il encore d'autres facteurs, par exemple de la nature de ces radicaux, et peut-il, à la rigueur, être réduit à zéro? (Hantzsch)[2] ».

Pour acquérir de nouvelles données sur cette question si importante pour la stéréochimie, j'ai entrepris, dès 1892[3], une série d'expériences avec l'acide malique actif et le pentachlorure de phosphore; ce travail paraissait devoir être inutile, puisque précédemment Perkin et Duppa n'avaient obtenu que de l'acide fumarique, tandis que Kékulé, en faisant réagir de l'acide bromhydrique sur de l'acide malique actif, n'avait pu isoler que de l'acide bromosuccinique inactif. Cependant mon essai fut couronné de succès et j'obtins un nouvel acide chlorosuccinique fortement dextrogyre. Peu après, je préparai toute une série de dérivés actifs de ce sel[4]; je réussis également à obtenir un acide bromosuccinique fortement dextrogyre, ainsi que son éther, en faisant réagir du PBr_5 sur l'acide malique. Le même procédé me permit d'obtenir les dérivés halogénés actifs de l'acide tartrique, de l'acide paralactique et de l'acide phénylglycolique actif. Toutes ces réactions étaient jusqu'alors considérées comme non réalisables, car elles n'avaient fourni que des dérivés inactifs. La question stéréochimique posée plus haut avait donc reçu une réponse non équivoque.

Pendant ces essais, un fait m'avait embarrassé : le pentachlorure de phosphore réagissait vivement avec l'acide malique et donnait facilement de l'acide *d*-chlorosuccinique; par contre, la réaction analogue avec le pentabromure de phosphore ne marchait que très lentement et ne fournissait que de l'acide bromosuccinique inactif et en très petite quantité. Comment pourrait-on obtenir, à l'état libre, l'acide bromosuccinique actif? D'après les recherches classiques de Piria (1848), l'asparagine naturelle et l'acide aspartique se transforment facilement en acide malique ordinaire[5]. J'essayai alors d'arriver directement à l'acide bromosuccinique en partant de cette asparagine naturelle,

[1] E. Fischer, Berl. Ber., **24**, 2687 (1891).

[2] Hantzsch, *Grundriss der Stereochemie*, p. 16, (1893), IIme édit., p. 17 (1904).

[3] Walden, Berl. Ber., **26**, 210 (1893) et **30**, 2886.

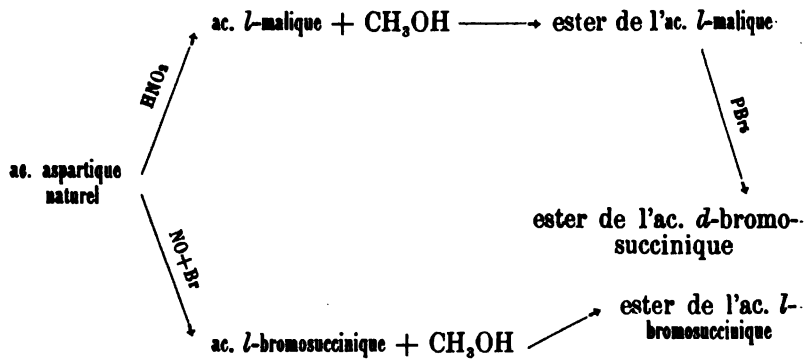
[4] Walden, Berl. Ber., **28**, 1287 (1895); Zeitschr. f. phys. Chemie, **17**, 245 (1895).

[5] Piria, Ann. Chim. et Phys., (3), t. XXII, p. 160.

Digitized by Google

avec l'aide de l'action simultanée du bioxyde d'azote et du brome. De fait, cette réaction me fournit un nouvel acide bromosuccinique optiquement actif. Comme l'acide aspartique se transforme facilement en acide malique ordinaire, et que celui-ci, sous l'action du pentachlorure de phosphore, donne un acide halogéné dextrogyre et que les éthers de l'acide malique peuvent être facilement transformés en éthers de l'acide bromosuccinique dextrogyre sous l'action du PBr_5, je m'attendais à ce que l'acide aspartique fournirait également un acide bromosuccinique dextrogyre. Au lieu de cela, le nouvel acide se trouva être fortement lévogyre, et ses esters se montrèrent, au point de vue rotatoire, comme étant les inverses optiques des esters fournis par le PBr_5 réagissant sur les esters de l'acide malique[1].

La réaction se passe selon le schéma suivant :

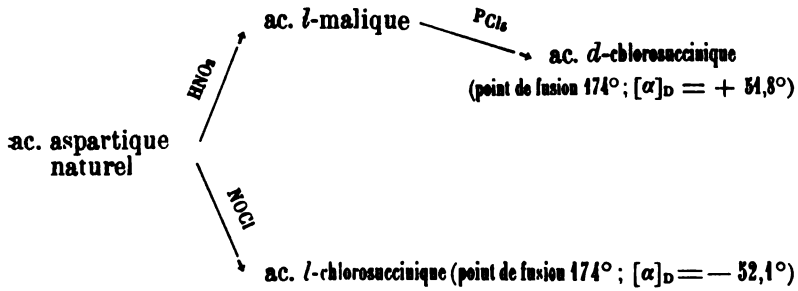


Vers la même époque, Tilden et Marshall[2] avaient obtenu un nouvel acide chlorosuccinique actif lévogyre en faisant réagir le chlorure de nitrosyle sur l'asparagine ou sur l'acide aspartique; ce nouveau corps se montra comme étant l'inverse optique de l'acide lévogyre obtenu précédemment par moi en 1893, à partir de l'acide malique et du pentachlorure de phosphore[3].

Nous avons donc le schéma suivant pour l'apparition des deux inverses optiques de l'acide chlorosuccinique à partir de la même substance au point de vue optique et à l'aide de réactifs inorganiques :

[1] Walden, Berl. Ber., 28, 2769 (1895).
[2] Tilden et Marshall, Journ. chem. Soc., 1895, 494.
[3] Walden, Berl. Ber., 28, 2768 (1895).

Digitized by Google

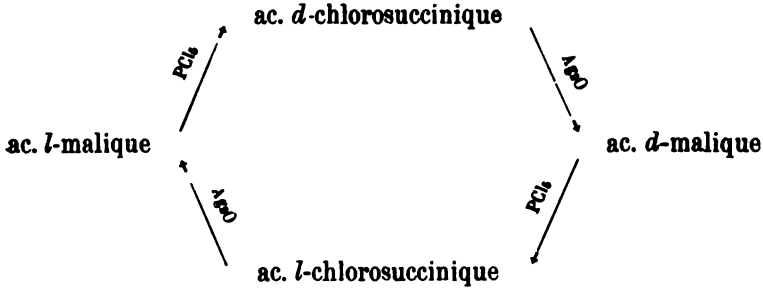


Ces résultats inattendus exigeaient de nouvelles recherches. Les deux inverses optiques des acides chloro- et bromo succiniques s'obtiennent à basse température et avec un bon rendement à partir de la même substance optiquement active. Correspondent-ils à un seul acide *l*-malique, ou de quel acide malique dérive chacun de ces acides succiniques halogénés, le dextrogyre ou le lévogyre ?

La substitution du chlore et du brome par l'hydroxyle fut réalisée au moyen de l'oxyde d'argent ou en chauffant le sel d'argent des acides en solution aqueuse. J'observai alors le fait suivant:

Les acides chloro- et bromosucciniques lévogyres redonnèrent l'acide *l*-malique ordinaire, tandis que l'acide régénéré, à partir de l'acide chlorosuccinique dextrogyre, était l'acide *d*-malique [1].

Il se produit donc un nouveau *processus optique* qui repose sur une *inversion optique.*



En partant de l'acide malique lévogyre, nous arrivons sans difficulté à l'inverse optique en utilisant comme produit intermédiaire l'acide succinique halogéné correspondant et vice versa.

Je me posai alors la question suivante: toutes les bases peuvent-elles

[1] Walden, Berl. Ber., 29, 133 (1896).

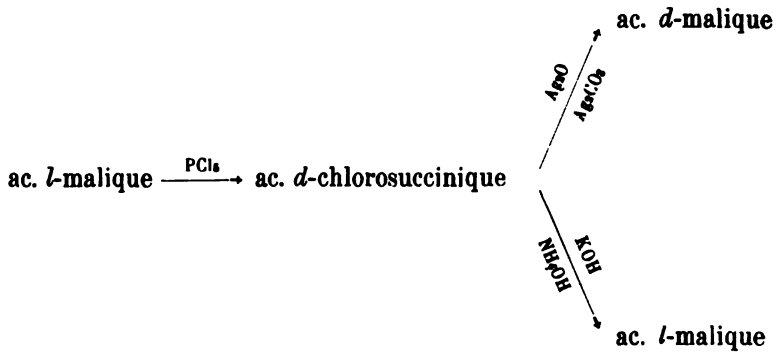
Digitized by Google

effectuer d'une façon analogue au point de vue optique le remplacement de l'halogène par l'hydroxyle? J'entrepris donc des recherches d'un côté avec l'ammoniaque comme étant une des bases les plus faibles et d'un autre côté avec la potasse caustique comme étant une des bases les plus fortes. Parallèlement à ces expériences je recherchai encore quelle était l'action du carbonate d'argent. Il se produisit le même fait que précédemment: le carbonate d'argent donne toujours un acide malique dont le pouvoir rotatoire a le même sens que l'acide succinique halogéné (chloro- ou bromo-). Mais l'action de NH_4OH et de KOH est différente et j'obtins les corps suivants:

ac. *l*-bromo et *l*-chlorosucciniques + NH_4OH ⟶ ac. malique dextrogyre[1].
ac. *d*-chlorosuccinique + KOH ⟶ ac. malique lévogyre ordinaire[2].
ac. *l*-chlorosuccinique + KOH ⟶ ac. malique dextrogyre.
ac. *l*-bromosuccinique + KOH ⟶ ac. malique dextrogyre.
ac. *l*-bromosuccinique + Ag_2CO_3 ⟶ ac. malique lévogyre.

Ce résultat est surprenant: des corps inorganiques, Ag_2O, Ag_2CO_3, NH_4OH et KOH (et aussi $Ba(OH)_2$) qui, en introduisant un groupe hydroxyle, agissent d'une façon identique au point de vue chimique, jouent, au point de vue optique, un rôle opposé.

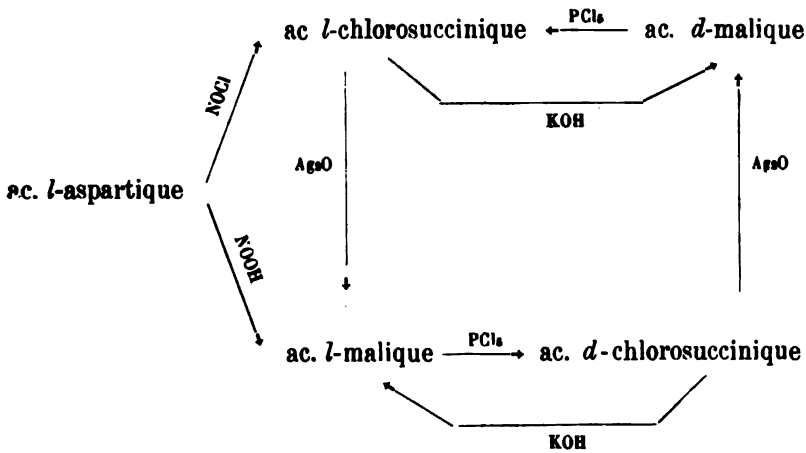
Nous pouvons représenter ainsi l'inversion optique:



En résumé, nous pouvons établir le schéma suivant montrant la forme cyclique des réactions étudiées.

[1] Walden et Lutz, Berl. Ber., 30, 2795 (1897).
[2] Walden, Berl. Ber., 30, 3146 (1897).

Digitized by Google



Dans toutes ces expériences de régénération de l'acide malique optiquement actif à partir des acides succiniques halogénés, il s'agissait souvent de reconnaître de petites quantités d'acide malique dextrogyre ou lévogyre. Mais, comme le pouvoir rotatoire de cet acide est très faible et qu'il varie avec la concentration, j'ai dû imaginer un procédé qui augmentât la grandeur de la déviation, le sens du pouvoir rotatoire restant le même. Des solutions alcalines de sels d'uranyle ajoutées aux solutions d'acide malique ont permis d'en augmenter environ 500 fois le pouvoir rotatoire[1]. Voici, à titre d'exemple, des résultats obtenus dans l'eau à 18° C.:

Ac. malique seul,
à la concentration $c = 0{,}65$ $[\alpha]_D = -\ 0°{,}77$
Ac. malique + sel alcalin d'uranyle,
à la concentration $c = 0{,}65$ $[\alpha]_D = -\ 475°$

Les expériences de transformation décrites plus haut furent reprises à l'aide de ce procédé; je l'utilisai également dans les recherches subséquentes qui eurent pour objet de déterminer quelles étaient les bases qui agissaient d'une façon analogue à Ag_2O. et au contraire quelles étaient celles, qui, comme le KOH, faisaient changer le sens du pouvoir rotatoire. Le tableau suivant montre l'action optique des bases dans l'hydroxylation de l'acide succinique halogéné actif; il donne en même temps le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide malique

[1] Walden, Berl. Ber., 30, 2889 (1897).

Digitized by Google

régénéré (et, par conséquent aussi, d'une façon approximative, le degré de racémisation[1]).

Acide employé.	Base employée.	Acide malique régénéré.
ac. *l*-chlorosuccinique	Ag_2O, Ag_2CO_3	ac. *l*-malique $[\alpha]_D = -$ environ 460°
ac. *l*-bromo »	H_2O	» *l*- » » $= -$ 212°
ac. *l*-bromo »	TlOH	» *l*- » » $= -$ 203°
ac. *l*-bromo »	HgO	» *l*- » » $= -$ 172°
ac. *l*-bromo »	Hg_2O	» *l*- » » $= -$ 130°
ac. *l*-bromo »	PdO	» *l*- » » $= -$ 125°
ac. *l*-bromo »	Tl_2O_3	ac. malique inactif $[\alpha]_D = \pm$ 0°
ac. *l*-chloro »	RbOH	ac. *d*-malique $[\alpha]_D = +$ 440°
ac. *l*-chloro »	KOH	» *d*- » » $= +$ 425°
ac. *l*-chloro »	NH_4OH	» *d*- » » $= +$ 460°
ac. *l*-chloro »	CuO	» *d*- » » $= +$ 330°
ac. *l*-bromo »	$Cd(OH)_2$	» *d*- » » $= +$ 301°
ac. *l*-chloro »	$Ba(OH)_2$	» *d*- » » $= +$ 170°
ac. *l*-chloro »	$Pb(OH)_2$	» *d*- » » $= +$ 170°
ac. *l*-chloro »	NaOH	» *d*- » » $= +$ 150°
ac. *l*-chloro »	$Sn(OH)_2$	» *d*- » » $= +$ 133°
ac. *l*-chloro »	LiOH	» *d*- » » $= +$ 100°

Tel est, en quelques lignes, le résultat de mes recherches expérimentales sur « la transformation réciproque des inverses optiques ».

Quelle est la portée de ces travaux ? On peut, selon moi, la chercher dans trois directions.

Premièrement : Les transformations esquissées plus haut ouvrent la voie à une nouvelle méthode de préparations des composés optiquement actifs et complètent ainsi les méthodes de Pasteur. Si la préparation d'un inverse optique est réalisée d'après la méthode de Pasteur par dédoublement du composé racémique que l'on doit dédoubler, d'autre part, ma méthode présente la possibilité de transformer directement un corps actif en son inverse, et cela au moyen d'une combinaison halogénée active facile à obtenir. Au commencement de cet article, j'ai déjà mentionné l'opinion de P. Frankland et celle de

[1] WALDEN, Berl. Ber., 32, 1833 (1899).

Digitized by Google

Japp qui mettent en lumière ce côté en quelque sorte utilitaire de mes travaux.

Deuxièmement : Ces transformations ont une signification pour les déterminations pratiques de structure des individus optiquement actifs; les réactions décrites plus haut ont prouvé l'apparition de transformations dans la structure chimique; nous devons donc user de prudence quand nous entreprenons la synthèse de nouveaux composés actifs au moyen des dérivés halogénés des acides actifs; il est nécessaire de déterminer ensuite le caractère optique et la structure chimique de ces nouveaux corps. L'inversion optique nous enseigne donc d'une façon générale que la détermination de la structure faite au moyen des dérivés halogénés peut facilement occasionner des erreurs [1].

La signification pratique de ces recherches s'est affirmée dans les synthèses classiques des polypeptides effectuées par E. Fischer. A l'appui de ce que j'avance, je citerai les propres paroles du maître [2] : « Les polypeptides actives ont naturellement une importance spéciale, surtout celles qui contiennent seulement les acides aminés naturels doués du pouvoir rotatoire. On emploiera, pour la préparation des polypeptides, surtout les acides aminés actifs... Comme la synthèse des polypeptides s'effectue le mieux à l'aide des acides gras halogénés, je me suis efforcé de les obtenir sous la forme optiquement active. Dans ce but, la meilleure voie à suivre est celle employée par Walden pour la préparation de l'acide succinique halogéné actif à partir de l'acide aspartique, car ce processus peut être appliqué avec succès aux acides aminés simples, comme je l'ai indiqué à propos de l'alanine dans un travail effectué en collaboration avec O. Warburg (Annal. d. Chemie, *340,* 168 [1905]). Il se produit une transformation semblable à celle de l'acide *l*-malique en acide *d*-malique observée par Walden ; lorsque l'on traite l'acide gras bromé ainsi obtenu par l'ammoniaque, on obtient l'inverse optique de l'acide aminé primitif, et le même phénomène se présente lors de la synthèse des polypeptides. Cette transformation de Walden, comme j'appellerai dorénavant ce processus, permet donc d'employer, pour la synthèse des polypeptides, les deux constituants d'un acide aminé racémique. »

[1] Voyez E. Fischer, Berl. Ber., **29**, 1379 (1896); J. H. van't Hoff, *Lagerung der Atome*, IIIme édit., p. 103 (1908).

[2] E. Fischer, Berl. Ber., **39**, 2894 (1906).

Digitized by Google

Troisièmement: A côté de leur portée pratique, ces phénomènes ont encore une « importance fondamentale » (W. Ostwald [1]) pour la stéréochimie en général. D'après la théorie et d'après l'expérience, l'état racémique (inactif) représente, pour les isomères actifs, la configuration avantagée, c'est-à-dire l'état d'équilibre final vers lequel tendent les isomères optiques. La théorie explique la formation de la substance inactive racémique par l'apparition de quantités égales des deux inverses optiques qui possèdent la même symétrie mécanique et la même tendance à la transformation [2]. Quand nous effectuons des substitutions sur l'atome de carbone asymétrique d'un individu optique, par exemple, quand nous remplaçons un atome d'halogène par un groupe hydroxyle, ou vice versa, l'expérience et la théorie nous enseignent qu'il se produit un des trois cas suivants : I. la structure primitive et le pouvoir rotatoire restent sans changement; II. il y a, en même temps, une transformation partielle de structure et formation d'un inverse optique; nous obtenons alors un mélange qui contient encore le produit de substitution actif à côté du corps racémique; ou III. la formation de l'inverse, une fois commencée, se poursuit jusqu'à l'état d'équilibre final, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il se soit formé d'égales quantités des corps des deux structures; le produit de substitution qui en résulte constitue alors un mélange optiquement inactif ou une combinaison racémique.

Ni la théorie, ni l'expérience ne prévoient d'autres possibilités. Mes recherches sont maintenant en opposition avec cette affirmation : le cas I se produit aussi bien que le cas II (et rarement le cas III), mais, par contre, on peut à plusieurs reprises observer un nouveau cas, celui d'une inversion complète de la structure primitive de la substance prise comme point de départ et la formation de son inverse optique.

Nous sommes donc en présence, ici, d'un fait remarquable, en opposition avec la théorie. C'est ainsi que P. Pfeiffer a pu écrire avec raison [3] : « Comme le prouve l'étude de la littérature stéréochimique, si abondante dans ces vingt dernières années, le théorème stéréochimique de van't Hoff sur le carbone asymétrique s'est presque complè-

[1] W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chemie, **74**, 254 (1910).

[2] Le Bel, Bull. Soc. chim., **22**, 246; J. H. van't Hoff, *Lagerung der Atome*, IIme éd., p. 32 (1894).

[3] P. Pfeiffer, Zeitschr. phys. Chem., **48**, 40 (1904).

Digitized by Google

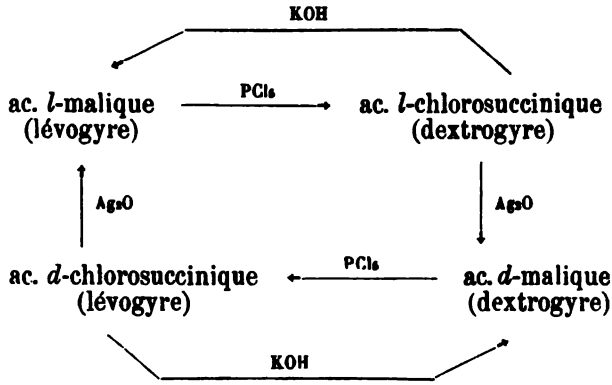
tement confirmé dans ses conséquences. Cependant, dans ce domaine, les intéressantes transformations observées par Walden dans le groupe de l'acide malique, demeurent complètement inexplicables. » Nous devons, aujourd'hui, considérer comme un fait absolument établi l'existence de telles transformations, non seulement pour l'acide malique, mais aussi dans une série d'autres acides.

Plusieurs questions se présentent maintenant à notre esprit. Premièrement : il s'agit de classer systématiquement les substances optiquement actives, c'est-à-dire qu'il faut définir celles qui sont dextrogyres et celles qui sont lévogyres. Si, par exemple, il se produit, par l'action du PCl_5 sur l'acide *l*-malique, un acide chlorosuccinique dextrogyre dont nous pouvons soit récupérer l'acide *l*-malique primitif au moyen de la potasse caustique, soit obtenir l'acide *d*-malique au moyen de l'oxyde d'argent, comment devons-nous alors définir cet acide chlorosuccinique dextrogyre? Devons-nous lui assigner la structure d'un isomère droit ou d'un isomère gauche? Ici une nouvelle question se pose : laquelle des diverses réactions (ou lequel des divers réactifs) pouvons-nous considérer comme normale au point de vue stéréochimique et laquelle devons-nous définir comme anormale (c'est-à-dire produisant l'inversion optique)? Troisièmement, on peut se demander : que signifie cette action stéréochimiquement anormale, cette inversion optique? Et finalement : quels exemples de ces transformations optiques connaît-on jusqu'à présent?

Partons de l'acide malique lévogyre; nous nommerons composés lévogyres de l'acide malique tous les corps qui en dérivent directement, sans nous inquiéter du sens de la rotation. Ainsi, nous pouvons définir l'acide chlorosuccinique obtenu par l'action du PCl_5 sur l'acide *l*-malique comme étant l'acide *l*-chlorosuccinique, malgré sa déviation à droite. En outre, au point de vue stéréochimique, nous appellerons *normales* les réactions et *normaux* les réactifs qui redonnent, à partir de ces dérivés, l'acide *l*-malique primitif, et nous considérerons comme *anormaux* les réactifs qui conduisent à l'acide *d*-malique. Admettons, de plus, le fait que l'acide aspartique naturel possède la structure lévogyre et remarquons que, sous l'action de l'acide nitreux, il se transforme en acide *l*-malique, tandis que sous l'action du chlorure

Digitized by Google

de nitrosyle ou du bromure de nitrosyle, il se produit de l'acide succinique halogéné lévogyre qui, à son tour, peut être transformé, par la potasse caustique, en acide malique dextrogyre ; nous aurions alors le schéma suivant pour les relations de structure et pour les inversions :



D'après cela, nous pouvons classer les réactions de la façon suivante[1] :

Les réactions stéréochimiquement *normales* sont les réactions entre le pentachlorure de phosphore (et le pentabromure) et l'acide malique (ou ses esters), ainsi que l'action hydroxylante de la potasse caustique (et des autres bases du même groupe mentionnées plus haut).

Les réactions stéréochimiquement *anormales* (qui provoquent l'inversion optique), sont celles effectuées par le chlorure et par le bromure de nitrosyle et, lors de l'hydroxylation, par l'oxyde d'argent (et par les autres bases rentrant dans le même groupe).

Cette classification nous donne le plus petit nombre de processus anormaux (seulement deux) et mérite d'être préférée à d'autres qui conduisent à un plus grand nombre d'exceptions, de changements dans la structure et d'obstacles aux théories actuelles.

Comment peut-on expliquer cette action stéréochimiquement anormale ?

Déjà autrefois[2], j'ai discuté tous les facteurs qui entrent en jeu et n'ai pas encore pu découvrir de solution satisfaisante. Le fait qui m'a

[1] WALDEN, Berl. Ber., 32, 1846-1855 et 1855-1864 (1899).
[2] WALDEN, Berl. Ber., 32, 1846-1855 et 1855-1864 (1899).

Digitized by Google

paru le plus plausible est la formation dans les réactions anormales de produits intermédiaires ou de produits d'addition plus ou moins stables; la présence du groupe carboxyle ou d'un atome d'hydrogène relié à l'atome de carbone asymétrique en déterminerait le caractère et le degré de stabilité. L'ensemble des faits acquis à cette date (1899) était trop peu considérable pour permettre d'établir de nouvelles hypothèses sur les phénomènes décrits. Je me rappelai l'avertissement donné autrefois par le vieux maître Berzelius : « Je me permets de répéter à nouveau ce que j'ai déjà souvent affirmé, c'est que dans la science on ne peut que perdre par des explications superficielles et prématurées et que la seule vraie méthode pour arriver à des connaissances certaines consiste à laisser l'inexplicable inexpliqué jusqu'à ce que l'explication surgisse tôt ou tard des faits eux-mêmes. »

Depuis lors, plus de dix ans se sont écoulés. Nous possédons maintenant sur cette inversion optique une littérature très étendue. Les manuels de stéréochimie de Hantzsch, de Mamlock, de Stewart, de Werner consacrent à ce phénomène une description plus ou moins complète[1]. Les manuels de chimie organique de Hollemann, de Richter-Anschütz, de Jul. Schmidt et de N. Menschutkin en parlent. On cite l'inversion optique avec quelques détails dans les esquisses historiques de la chimie moderne; ainsi dans l'ouvrage de Tilden, paru en 1899, « Short History of Scientific Chemistry[2] ». De même, dans deux autres ouvrages classiques, dans celui de W. Ostwald[3] intitulé « Leitlinien der Chemie », et dans les « Theorien der Chemie » de Sv. Arrhenius[4], on discute l'Inversion de Walden et ses conséquences. La découverte de l'inversion optique est également citée dans le livre de Darmstædter[5], « Handbuch zur Geschichte der Naturwissenschaften ».

Une exploration expérimentale complète de ce phénomène a été entreprise ces dernières années. E. Fischer[6], en collaboration avec ses

[1] Hantzsch, *Stereochemie*, IIme éd., p. 37 (1904).
Mamlock, *Stereochemie*, p. 33 (1907).
Stewart, *Stereochemistry*, p. 57 (1907).
A. Werner, *Lehrbuch der Stereochemie*, p. 71-75 (1904).

[2] W. Tilden. *A Short History of Scientific Chemistry*, p. 207 (1899).

[3] W. Ostwald, *Leitlinien der Chemie*, p. 152 (1906).

[4] Sv. Arrhenius, *Theorien der Chemie*, IIme édit., p. 83 (1909).

[5] Darmstaedter, *Handbuch zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik*, IIme éd., p. 942 et 952 (1908).

[6] E. Fischer, Berl. Ber., **40**, 489 (1907); E. Fischer et K. Raske, id., **40**, 1051

Digitized by Google

élèves, a publié jusqu'à présent cinq mémoires sous le titre : « Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung » ; on peut y joindre un autre mémoire qui n'a pas encore paru et qui a pour objet l'explication du phénomène.

De son côté, Alex. Mc Kenzie[1] a commencé avec ses collaborateurs une série de recherches intitulées « Experiments on the Walden Inversion » ; cinq mémoires ont déjà paru.

O. Lutz[2] a poursuivi également l'étude expérimentale du phénomène d'inversion ; il a montré, en particulier, qu'à côté des réactifs que j'avais indiqués comme réagissant normalement et anormalement, on pouvait encore répartir l'ammoniaque et les bases aminées dérivées en deux groupes : les bases réagissant normalement, comme NH_3, la benzylamine, la pipéridine, l'hydrazine, et les bases réagissant anormalement, comme l'aniline, l'ortho-, la méta- et la paratoluidine. Ce savant paraît avoir aussi effectué une inversion optique partielle.

Le nombre des exemples s'est, de cette façon, considérablement accru et ce ne sont point seulement les dérivés de l'acide malique qui présentent cette particularité de l'inversion optique ; mais on la retrouve dans tous les α-oxyacides étudiés jusqu'à présent, que ce soient des acides monocarboniques ou des acides dicarboniques.

Nous avons établi un résumé des cas étudiés jusqu'à maintenant d'une façon complète et présentant l'inversion optique ; nous commençons par le prototype qui est l'acide malique, et nous continuons par les oxyacides de la série grasse et de la série aromatique en y ajoutant les acides aminés correspondants.

ACIDE MALIQUE $\begin{array}{l} CHOH\,.\,COOH \\ | \\ CH_2\,.\,COOH \end{array}$

Voir plus haut l'exposé de mes recherches. De plus :

(1907) ; E. Fischer et H. Scheibler, id., **41**, 889 (1908) et 2891 (1908) ; les mêmes, id., **42**, 1219 (1909) ; E. Fischer, H. Scheibler et R. Groh, id., **43**, 2020 (1910) ; E. Fischer, Chemiker Zeitung, Août 1910, p 825.

[1] Alex. Mc Kenzie et G. W. Clough, Journ. chem. Soc., **93**, 811 (1908) ; les mêmes, id., **95**, 777 (1909) ; les mêmes, id., **97**, 1016 (1910) ; Mc Kenzie et Humphries, id., **97**, 121 (1910) ; Mc Kenzie et H. Wren, id., **97**, 1355 (1910).

[2] O. Lutz, Berl. Ber., **41**, 841 (1908) ; Zeitschr. phys. Chemie, **70**, 256 (1909) ; J s. phys.-chem. Ges., **41**, 1491-1589 (1909).

Digitized by Google

1) $l - \begin{array}{l} CHBr\,.\,COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + NH_3 \longrightarrow d - \begin{array}{l} CHNH_2\,.\,COOH \\ | \\ CH_2\,.\,COOH \end{array}$

(le sel de l'acide chlorhydrique est lévogyre) [1]

2) $l - \begin{array}{l} CHNH_2\,.\,COOH \\ | \\ CH_2\,.\,COOH \end{array} + \text{alcool} \longrightarrow l - \begin{array}{l} CHNH_2\,.\,COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$

(ac. aspartique naturel) — l'ester libre liquide est lévogyre [2]

3) $l - \begin{array}{l} CHNH_2\,.\,COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2\,.\,COOC_2H_5 \end{array} + NOBr \longrightarrow d - \begin{array}{l} CHBr\,.\,COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$ [3]

Dans 3) il se produit une forte racémisation ; dans 1) il se forme principalement de l'acide malique. Comme l'acide *l*-aspartique donne avec NOBr de l'acide *l*-bromosuccinique (Walden), E. Fischer admet l'inversion optique pour l'acide aspartique libre.

De plus :

$$l - \begin{array}{l} CHBr\,.\,COOH \\ | \\ CH_2\,.\,COOH \end{array} \xrightarrow{\text{Aniline}} \text{ac.} - l \text{ phénylaspartique}$$

tandis que

$$l - \begin{array}{l} CHBrCOOH \\ | \\ CH_2\,.\,CONH_2 \end{array} \xrightarrow{\text{Aniline}} d - C_6H_5NH\,.\,\begin{array}{l} CHCOOH \\ | \\ CH_2CONH_2 \end{array}$$ [4]

Le même réactif, l'aniline, réagit donc ici d'une façon tantôt normale, tantôt anormale suivant que les deux groupes carboxyles sont libres ou ne le sont pas. Si, par analogie avec le processus observé

[1] E. Fischer et Raske, Berl. Ber., 40, 1053 (1907).
[2] E. Fischer, Berl. Ber., 34, 453 (1901) ; 37, 4599 (1904).
[3] E. Fischer et Raske, *l. c.*
[4] O. Lutz, Journ. russ. phys. chem. Gesellsch., 41, 1563, 1589 (1909).

Digitized by Google

pour la *d*-bromisovalérylglycine, nous admettons comme normale l'action de l'aniline sur la monoamide de l'acide *l*-bromosuccinique, alors nous qualifierons d'optiquement anormale l'action de ce même réactif sur l'acide *l*-bromosuccinique libre.

Schéma I.

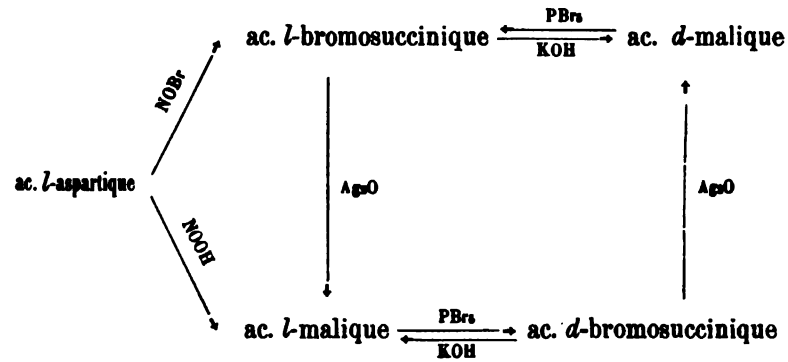
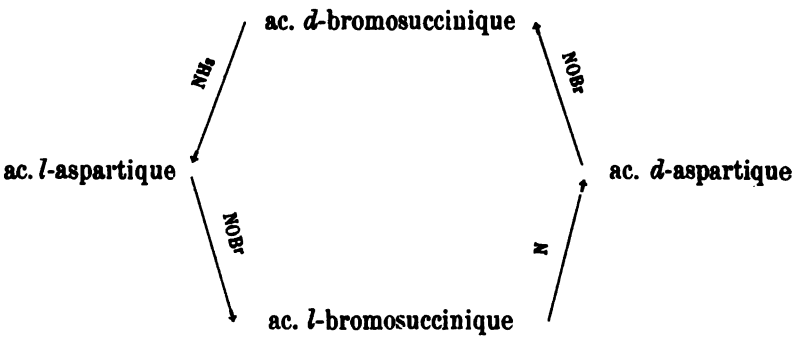


Schéma II.



Le PCl_5, PBr_5 ; NOOH ; KOH et les bases analogues, plus NH_3 agissent *normalement* sur les acides libres.

Le NOCl, NOBr ; Ag_2O et les bases analogues, plus l'aniline (?) agissent *anormalement* sur les acides libres, c'est-à-dire provoquent l'inversion optique.

Digitized by Google

ACIDE LACTIQUE. $CH_3CH(OH)COOH$ et ALANINE CH_3CHNH_2COOH

d — $CH_3CH(OH) . COOH \xrightarrow{PX_5}$
(lévogyre) d — $CH_3CHX . COOH$ (X = Cl, Br).

Walden, Berl. Ber., **28**, 1293 (1895); **32**, 1859 (1899).

De plus :

d — $CH_3CHCl . COOH \xrightarrow{Ag_2O}$ l — $CH_3CH(OH) . COOH$

Purdie et Williamson, Journ. chem. Soc., **69**, 837 (1896).

Tandis que :

l — $CH_3CHBr . COOH \xrightarrow{KOH}$ l — $CH_3CH(OH) . COOH$

l — $CH_3CHBr . COOH \xrightarrow[(ou\ Ag_2CO_3)]{Ag_2O}$ d — $CH_3CH(OH) . COOH$
(inversion : sel de zinc, lévogyre)

d — $CH_3CHBr . COOH \xrightarrow{Ag_2CO_3}$ l — $CH_3CH(OH) . COOH$
(sel de zinc dextrogyre)

d — $CH_3CHBr . COOH \xrightarrow{KOH}$ d — $CH_3CH(OH) . COOH$
(sel de zinc lévogyre)

l — $CH_3CHBr . COOH \xrightarrow{NH_3\ liq.}$ l — $CH_3CH(NH_2) . COOH$
(le chlorhydrate de l'alanine est lévogyre)

l — $CH_3CHBr . COOC_2H_5 \xrightarrow{NH_3\ liq.}$ l — $CH_3CHNH_2 . COOH$
(le chlorhydrate de cette alanine était lévogyre)

l — $CH_3CHBr . COOC_2H_5 \xrightarrow{C_6H_4 \langle CO \atop CO \rangle NK}$
phtalimide potassique ester éthylique de la phtalyl-l-alanine
(en sol. alcoolique dextrogyre)

d — ester de l'alanine $\xrightarrow{NOBr}$
ester éthylique de l'acide-d-bromopropionique

Digitized by Google

ester éthylique de l'acide-*d*-bromopropionique $\xrightarrow{NH_3}$ *l*-alanine (le chlorhydrate est dextrogyre)

E. Fischer, Berl. Ber., **40**, 489 (1907).

Par contre :

d-alanine $\xrightarrow{NOBr}$ ac. *l*-bromopropionique + NH_3 $\longrightarrow$ *l*-alanine
(le chlorhydrate est dextrogyre ; l'acide libre dans l'eau est dextrogyre) (le chlorhydrate est lévogyre)

E. Fischer et O. Warburg, Ann. d. Chemie, **340**, 171 (1905); Ber., **39**, 2895 (1906).

d-alanine $\xrightarrow{NOOH}$ ac. *d*-lactique
(sel de zinc lévogyre)

E. Fischer et A. Skita, Zeitschr. physiol. Ch., **33**, 190 (1901).

En résumé, nous avons les processus suivants :

I *d*-alanine $\xrightarrow{NOOH}$ ac. *d*-lactique

Processus cycliques :

II
d-alanine $\xleftarrow{NH_3}$ ac. *d*-bromopropionique
$\downarrow$ NOBr $\uparrow$ NOBr
ac. *l*-bromopropionique $\xrightarrow{NH_3}$ *l*-alanine

III
ac. *d*-lactique $\underset{KOH}{\overset{PBr_3}{\rightleftharpoons}}$ ac. *d*-bromopropionique
$\uparrow$ Ag_2O $\downarrow$ Ag_2O
ac. *l*-bromopropionique $\underset{KOH}{\overset{PBr_3}{\rightleftharpoons}}$ ac. *l*-lactique

Les acides libres se comportent normalement (c'est-à-dire sans inversion optique) sous l'action du PCl_5, PBr_5, NOOH, KOH et des ba-

Digitized by Google

ses analogues, ainsi que de NH_3; par contre, ils se comportent anormalement (avec inversion) avec le NOCl, NOBr et Ag_2O.

Vis-à-vis de l'ester de l'alanine, le NOBr agit normalement; vis-à-vis de la *l*-bromopropionylglycine, le Ag_2CO_3 agit normalement.

ACIDE β-OXYBUTYRIQUE, $CH_3CH(OH)CH_2COOH$

ac. *l*-β-oxybutyrique (retiré de l'urine des diabétiques) $\xrightarrow{CH_3OH}$ *l* . $CH_3CH(OH) . CH_2 . COOCH_3$ (libre lévogyre)

ester méthylique de l'ac. *l*-β-oxybutyrique (lévogyre) $\xrightarrow{PCl_5}$ ester méthylique de l'ac. *d*-β-chlorobutyrique (dextrogyre)

$$d - CH_3CHCl . CH_2 . COOCH_3 \xrightarrow[\text{par HCl}]{\text{saponifié}} d - CH_3CHCl . CH_2 . COOH$$

(libre dans H_2O dextrogyre)

$$l - CH_3CH(OH) . CH_2 . COOH \xrightarrow{PCl_5} d - CH_3CHCl . CH_2 . COOH$$

(dextrogyre)

Ainsi l'acide libre β-oxybutyrique et son ester donnent avec le PCl_5 le même acide *d*-β-chlorobutyrique.

$$d - CH_3CHCl . CH_2 . COOCH_3 \xrightarrow{H_2O} l - CH_3CH(OH)CH_2 . COOH$$

ou

$$d - CH_3CHCl . CH_2 . COOH \xrightarrow{H_2O} l - CH_3CH(OH)CH_2 . COOH$$

(libre dans l'eau, lévogyre)

De même :

$$d - CH_3CHCl . CH_2 . COOH \xrightarrow{Ag_2O} l - CH_3CH(OH)CH_2 . COOH$$

Dans l'hydroxylation avec H_2O ou avec Ag_2O il se produit une forte racémisation; la soude caustique ou le carbonate de soude en solution ne fournissent que l'oxyacide inactif.

E. Fischer et H. Scheibler, Berl. Ber., 42, 1219 (1909).

Digitized by Google

Schéma :

ac. *l*-β-oxybutyrique $\xrightarrow{PCl_5}$ ac. *d*-β-chlorobutyrique (dextrogyre) $\xrightarrow[Ag_2O]{H_2O}$ ac. *l*-β-oxybutyrique

Il semble que toutes ces réactions s'accomplissent ici normalement au point de vue optique; l'eau et l'oxyde d'argent fonctionnent ici d'une façon optiquement semblable; de même, le pentachlorure de phosphore réagit d'une manière identique vis-à-vis de l'acide libre et vis-à-vis de l'ester.

On n'a pas encore découvert jusqu'à présent d'inversion optique [1]. A ce cas optiquement normal correspond un type acide où le groupe OH est en position β, c'est-à-dire que le groupe carboxyle n'est pas relié à l'atome de carbone asymétrique.

VALINE $(CH_3)_2 . CH . CH(NH_2) . COOH$

ac. α-oxyisovalérianique $(CH_3)_2 . CHCH(OH) . COOH$; ac. α-bromoisovalérianique $(CH_3)_2 . CHCHBr . COOH$.

1) *l*-valine (sel HCl, lévogyre) $\xrightarrow{NOBr}$ ac. *d*-α-bromoisovalérianique (dextrogyre) $\xrightarrow{NH_3}$ *l*-valine (sel HCl, lévogyre)

E. Fischer et Scheibler, Berl. Ber., 41, 889 (1908).

2) *d*-valine $\xrightarrow{NOBr}$ ac. *l*-α-bromoisovalérianique $\xrightarrow{NH_3}$ *d*-valine.

3) ac. *d*-bromoisovalérianique $\xrightarrow{SOCl_2}$ *d*-α-chlorure de bromoisovaléryle $\xrightarrow{Glycocolle}$ *d*-glycine de bromoisovaléryle $\xrightarrow{NH_3}$ *d*-glycine de valyle $\xrightarrow{Hydrolyse}$ *d*-valine.

3a) ester de l'ac. *d*-α-bromoisovalérianique $\xrightarrow{NH_3}$ *d*-valine

[1] On pourrait toujours supposer une double inversion, aussi bien par le PCl_5 que par l'Ag_2O et par l'H_2O. Les réactions produites par NH_3, par NOOH et par NOX sont encore inconnues.

Digitized by Google

Par contre,

ac. *d*-α-bromoisovalérianique $\xrightarrow{NH_3}$ *l*-valine.

E. Fischer et Scheibler admettent un changement de structure dans ce dernier cas (acide bromoisovalérianique).

4) ac. *d*-α-bromoisovalérianique $\xrightarrow{Ag_2O}$ } le même acide α-oxyvalérianique actif
ac. *d*-α-bromoisovalérianique $\xrightarrow{KOH}$ }

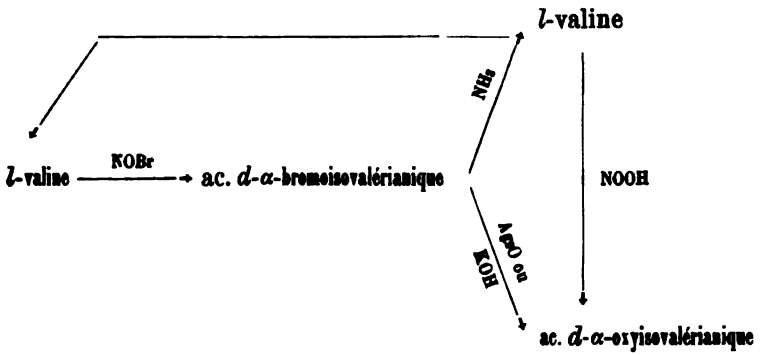
Le sel de zinc de cet acide oxyvalérianique est dextrogyre en solution de soude caustique ; par contre l'acide libre en solution d'acétone ou dans l'eau est lévogyre.

4a) *d*-glycine de α-bromoisovaléryle $\xrightarrow{Ag_2O}$ ac. α-oxyisovalérianique, identique avec 4)

5) *l*-valine $\xrightarrow{NOOH}$ ac. α-oxyisovalérianique identique avec 4)
(sel HCl lévogyre)

E. Fischer et Scheibler, Berl. Ber., 41, 2891 (1908).

Schéma :



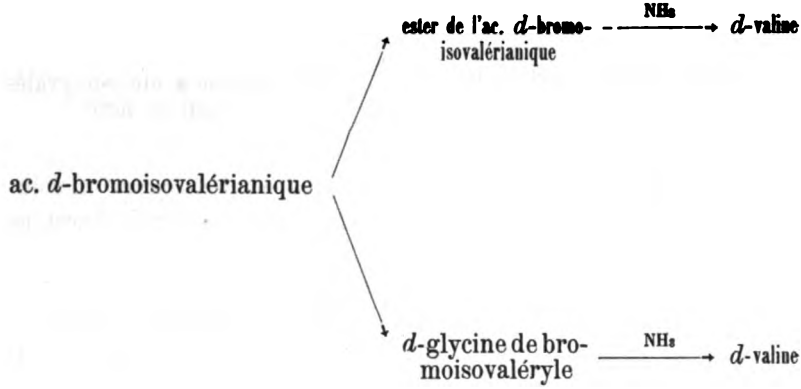
Agissent normalement, c'est-à-dire sans inversion : NOOH, KOH et Ag_2O ; ce dernier aussi bien sur l'acide libre que sur la *d*-glycine de α-bromoisovaléryle (donc pas de groupe COOH libre).

Agissent anormalement, c'est-à-dire provoquent la double inversion (Fischer et Scheibler), vis-à-vis des acides libres : NOBr et NH_3 :

Digitized by Google

$$l\text{-valine} \xrightarrow{NOBr} \text{ac. } d\text{-}\alpha\text{-isobromovalérianique} \xrightarrow{NH_3} l\text{-valine}$$

Par contre NH_3 agit normalement vis-à-vis des groupes carboxylés estérifiés.



Le groupe *isopropyle* existe dans ces corps et produit également des anomalies de structure.

ACIDE α-BROMOISOCAPROIQUE $C_4H_9CHBrCOOH$
LEUCINE $C_4H_9CHNH_2COOH$

$$\text{ac. } l\text{-}\alpha\text{-bromoisocaproïque} \xrightarrow{NH_3} d\text{-leucine}$$
(sel HCl, lévogyre)

$$\text{ac. } d\text{-}\alpha\text{-bromoisocaproïque} \xrightarrow{NH_3} l\text{-leucine}$$
(sel HCl, dextrogyre)

E. Fischer et H. Carl, Berl. Ber., **39**, 3998 (1906).

$$d\text{-leucine} \xrightarrow{NOBr} \text{ac. } d\text{-}\alpha\text{-bromoisocaproïque}$$

E. Fischer, Berl. Ber., **39**, 2929 (1906).

$$l\text{-leucine} \xrightarrow{NOBr} \text{ac. } l\text{-bromoisocaproïque} \xrightarrow[SO_4H_2]{C_2H_5OH\ +}$$
l-ester éthylique de l'ac. α-bromoisocaproïque

E. Fischer et Schoeller, Ann. d. Chem., **357**, 13 (1907).

Digitized by Google

Par contre,

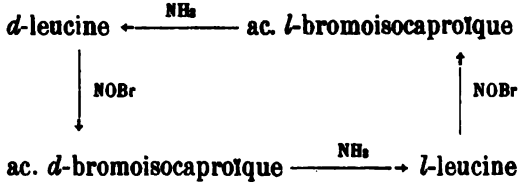
l-ester de la leucine $\xrightarrow{NOBr}$ *d*-ester éthylique de l'ac.

(l'ester pur liquide est dextrogyre) α-bromoisocaproïque $\xrightarrow{NH_3}$ *l*-leucine (sel HCl dextrogyre)

Il se produit ici une importante racémisation.

E. Fischer, Berl. Ber., 40, 502 (1907); 34, 445 (1901).

Schéma :



D'après Fischer, l'inversion optique se produit dans l'action de NOBr sur l'acide libre, tandis que NOBr agit normalement sur l'ester de la glycine; NH_3 agit également normalement sur l'acide et sur l'ester ; (l'action sur l'oxyacide n'a pas encore été étudiée).

SÉRINE. $CH_2(OH) . CH(NH_2) . COOH$

Acide glycérique. $CH_2(OH) . CH(OH)COOH$

l-sérine $\xrightarrow{CH_3OH + HCl}$ *l*-ester méthylique de la sérine

(sol. aqueuse lévogyre; sel HCl, dextrogyre)

E. Fischer et W. A. Jacobs, Berl. Ber., 39, 2949 (1906).

l-ester méthylique de la sérine $\xrightarrow{PCl_5}$

l-ester méthylique de l'ac. α-amino-β-chloropropionique

ac. *l*-α-amino-β-chloropropionique $\xrightarrow{\text{amalgame de Na}}$ *d*-alanine

(ac. libre dans l'eau lévogyre) (en sol. HCl dextrogyre)

E. Fischer et K. Raske, Berl. Ber., 40, 3717 (1907).

Digitized by Google

$$d\text{-sérine} \xrightarrow{\text{NOOH}} \text{ac. } l\text{-glycérique}$$

(en sol. aqueuse dextrogyre) (sel de Ca dextrogyre)

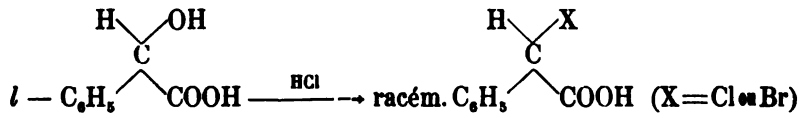
E. Fischer et W. A. Jacobs, Berl. Ber., **40**, 1068 (1907).

$$\text{ac. } l\text{-}\alpha\text{-amino-}\beta\text{-chloropropionique} \xrightarrow{Ba(SH)_2} l\text{-cystine}$$

(sel HCl lévogyre)

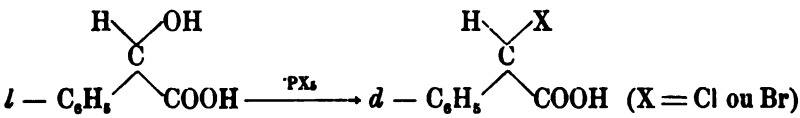
E. Fischer et K. Raske, Berl. Ber., **41**, 896 (1908).

ACIDE PHÉNYLGLYCOLIQUE. $C_6H_5CH(OH)COOH$



Easterfield, Journ. Chem. Soc., **59**, 71 (1891).

Par contre :



Walden, Berl. Ber., **28**, 1295 (1895); Zeitschr. phys. Ch., **17**, 705 (1895); voir aussi Kipping et Hunter, Journ. Chem. Soc., **83**, 1005 (1903) et Mc Kenzie et Clough, id., **93**, 818 (1908).

$$d - C_6H_5CH(OH) . COOH \xrightarrow{PCl_5} l - C_6H_5CHCl . COOH$$

$$l - C_6H_5CHCl . COOH \xrightarrow{CH_3ONa} l - C_6H_5CH(OCH_3) . COOH$$

Mc Kenzie et Clough, Journ. Chem. Soc., **93**, 817 (1908).

Par contre :

$$d - C_6H_5CH(OH) . COOH \xrightarrow{Ag_2O + CH_3I} d - C_6H_5CH(OCH_3) . COOH$$

Mc Kenzie, id.; **75**, 753 (1899).

Il y a donc ici une inversion optique; Mc Kenzie et Clough admettent qu'elle se produit dans l'action du CH_3ONa.

$$l - C_6H_5CHCl . COOH$$

Digitized by Google

donne avec H_2O ou comme sel de Na, K, NH_4, Li ou Rb, ou avec NaOH ou avec Na_2CO_3 ou comme sel ferreux, ou de Ba, de Tl ou de Pb du

$$l - C_6H_5CHOHCOOH$$

Par contre :

$$l - C_6H_5CHCl . COOH$$

donne avec Ag_2CO_3 ou, comme sel mercureux, mercurique, de Ag ou de Pd, du

$$d - C_6H_5CHOH . COOH$$

Mc Kenzie et Clough, Journ. Chem. Soc., **93**, 817 (1908) ; **95**, 777 (1909).

Mais il y a toujours en même temps une forte racémisation. Mc Kenzie et Clough admettent que le PCl_5 et Ag_2CO_3 agissent *normalement.*

$$\underset{\text{(sel de HCl dextrogyre)}}{d - C_6H_5CH(NH_2) . COOH} \xrightarrow{NOOH} \underset{\text{inactif}}{C_6H_5CHOH . COOH}$$

$$d - C_6H_5CH(NH_2).COOC_2H_5 \xrightarrow{NOOH} l - C_6H_5CHOH . COOC_2H_5$$

$$d - C_6H_5CH(NH_2).COOC_5H_{11} \xrightarrow{NOOH} l - C_6H_5CHOH . COOC_5H_{11}$$

E. Fischer et O. Weichhold, Berl. Ber., **41**, 1293 (1908).

Egalement ici nous avons une forte racémisation.

$$l - C_6H_5CHCl.COOH \xrightarrow{NH_3} d - C_6H_5CH(NH_2). COOH$$

Egalement :

$$d - C_6H_5CHCl . COOH \xrightarrow{NH_3} l - C_6H_5CH(NH_2). COOH$$

Il y a une forte racémisation.

De plus

$$l - C_6H_5CH(NH_2). COOH \xrightarrow{NOOH} d - C_6H_5CH(OH). COOH$$

et

$$d - C_6H_5CH(NH_2). COOH \xrightarrow{NOOH} l - C_6H_5CH(OH). COOH$$

Forte racémisation.

Digitized by Google

Enfin

$$d - C_6H_5CH(NH_2).\,COOH \xrightarrow{NOCl} l - C_6H_5CHCl\,.\,COOH$$

Mc Kenzie et Clough, Journ. chem. Soc., 95, 777 (1909).

Schéma I.

$$d - C_6H_5CH(OH).\,COOH \underset{Ag_2CO_3}{\overset{PCl_5}{\rightleftarrows}} d - C_6H_5CHCl\,.\,COOH$$

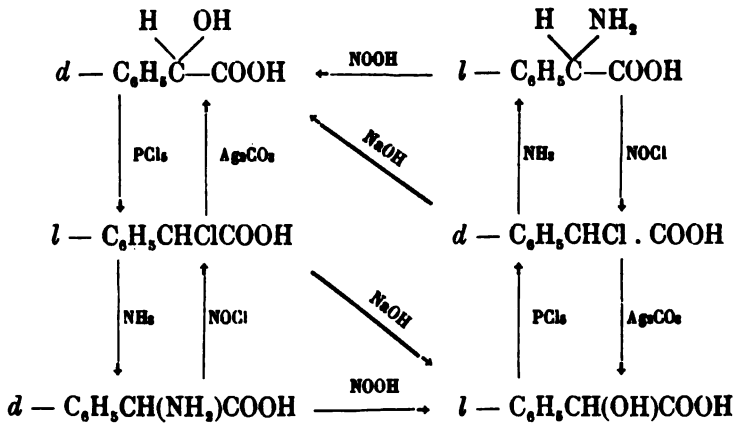
$$\xrightarrow[H_2O]{NaOH} l - C_6H_5CH(OH).\,COOH$$

Schéma II.

$$l - C_6H_5CHCl\,.\,COOH \underset{NOCl}{\overset{NH_3}{\rightleftarrows}} d - C_6H_5CH(NH_2).\,COOH$$

$$\xrightarrow{NOOH} l - C_6H_5CH(OH).\,COOH$$

III. *Processus Cyclique.*



1) Si l'on admet comme ci-dessus que l'action de PCl_5 est normale, alors celle de Ag_2CO_3 l'est également (et d'une façon analogue, les sels de Hg et de Pd)(Mc Kenzie et Clough). Par suite, l'action de NaOH, H_2O, des autres bases et des sels de ce groupe est anormale (c'est-à-dire produit l'inversion).

2) Si l'on admet le NH_3 comme normal, alors le NOCl et le NOBr sont aussi normaux; le NOOH est, par contre anormal.

3) Mais on peut aussi considérer le Ag_2CO_3 comme anormal; dans

Digitized by Google

ce cas, la réaction avec PCl_5 est également anormale au point de vue optique[1] ; nous avons alors une double inversion.

L'action hydroxylante de la soude caustique, de l'eau, etc., paraît alors normale.

4) Si l'on fait agir le NOCl ou le NOBr d'une façon normale (ce qui est généralement le cas), alors le NH_3 est également anormal : une double inversion peut aussi se présenter (Mc Kenzie et Clough).

Le NOOH agit alors normalement.

PHÉNYLALANINE. $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$
Acide α-hydroxy-β-phényl propionique. $C_6H_5CH_2CH(OH)COOH$

ac. *l*-α-bromohydrocinnamique $\xrightarrow{NH_3}$ *d*-phénylalanine
(dextrogyre en sol. aqueuse)

E. Fischer et H. Carl, Berl. Ber., 39, 4002 (1906).

d-phénylalanine $\xrightarrow{NOBr}$ ac. *d*-α-bromohydrocinnamique

l-phénylalanine $\xrightarrow{C_2H_5OH + HCl}$ *l*-ester éthylique de la phénylalanine
(sel de HCl est lévogyre)

l-ester éthylique de la phénylalanine $\xrightarrow{NOBr}$
d-ester éthylique de l'ac. α-bromohydrocinnamique.

L'action du NOBr sur l'ester se produit sans transformation dans la structure (comme dans l'ester éthylique actif de l'alanine et de la leucine).

E. Fischer et W. Schoeller, Annal. d. Chemie. 357, 11 (1907).

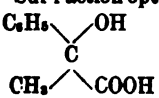
Schéma I.

d-phénylalanine $\xleftarrow{NH_3}$ ac. *l*-bromohydrocinnamique

$\downarrow$ NOBr $\qquad\qquad$ $\uparrow$ NOBr

ac. *d*-bromohydrocinnamique $\xrightarrow{NH_3}$ *l*-phénylalanine

[1] Sur l'action optiquement anormale du PCl_5, voir aussi le $C_6H_5CH_2CH(OH).COOH$

et


Digitized by Google

1) d-$C_6H_5CH_2CH(OH)COOH$ a donné avec le PCl_5 un chlorure d'acide dextrogyre qui, par ébullition avec le carbonate de calcium, a fourni un oxyacide lévogyre (donc inversion optique).

2) $l - C_6H_5CH_2CHBr.COOH \xrightarrow[NaOH + aq.]{H_2O\ ou} l - C_6H_5CH_2CH(OH).COOH$

3) $d - C_6H_5CH_2CHBr.COOH$ a donné par ébullition avec l'eau ou en solution aqueuse avec $CaCO_3$, NaOH, HgO ou le sel d'argent du $d - C_6H_5CH_2CH(OH).COOH$.

Mc Kenzie et Wren, Journ. chem. Soc., 97, 1355 (1910).

Le NOCl et le NOBr (inversion) et probablement le PCl_5 réagissent anormalement sur les acides libres de ce type; tandis que le NH_3 fonctionne normalement dans l'introduction du groupe NH_2 et H_2O, ainsi que le $CaCO_3$, NaOH et HgO ou Ag_2O dans l'hydroxylation.

Si l'on voulait considérer l'action de PCl_5 comme normale au point de vue optique, alors toutes les bases seraient des réactifs anormaux.

ACIDE β-HYDROXY-β-PHÉNYLPROPIONIQUE $C_6H_5CH(OH)CH_2COOH$
ACIDE β-AMINO-β-PHÉNYLPROPIONIQUE $C_6H_5CH(NH_2)CH_2COOH$

$$\text{Ac. } l\text{-hydroxy} \xrightarrow[PBr_5]{HBr\ ou} d - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!CBrCH_2.COOH \xrightarrow[Ag_2O\ ou\ Na_2CO_3]{H_2O\ ou} \text{ac. } d\text{-hydroxy.}$$

De même

$$d - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(OH)CH_2.COOCH_3 \xrightarrow{HBr} l - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!CBrCH_2.COOCH_3$$

HBr et PBr_5 agissent donc de la même façon optiquement normale, ainsi que H_2O, Ag_2O et Na_2CO_3.

Mc Kenzie et Humphries, Journ. chem. Soc., 97, 121 (1910).

Digitized by Google

$$l - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(NH_2)CH_2 . COOH \xrightarrow{C_2H_5OH}$$

(ac. libre dans H_2O est lévogyre)
(dans HCl ou NaOH
est dextrogyre)

$$l - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(NH_2)CH_2 . COOC_2H_5$$

(ester libre liquide est lévogyre)

$$l - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(NH_2)CH_2 . COOH \xrightarrow{NOOH}$$

(dans NaOH dextrogyre)

$$d - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(OH)CH_2 . COOH$$

(dans l'alcool dextrogyre)

$$d - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(NH_2)CH_2 . COOH \xrightarrow{NOOH}$$

$$l - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(OH)CH_2 . COOH$$

(dans l'alcool lévogyre)

$$d - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(NH_2)CH_2 . COOC_2H_5 \xrightarrow[\text{et NaOH}]{NOOH}$$

(ester libre dextrogyre)

$$l - \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(OH)CH_2 . COOH$$

(dans l'alcool lévogyre)

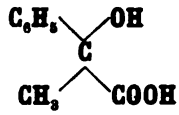
Il se produit ici une forte racémisation.

L'acide aminé libre, et son éther se comportent de même sous l'action de l'acide nitreux. L'inversion optique ne peut donc se déceler avec NOOH.

E. Fischer, H. Scheibler et R. Groh, Berl. Ber., 43, 2020 (1910).

On n'a pas encore jusqu'à présent, constaté sur cet acide d'inversion optique; ce cas nous rappelle l'acide β-oxybutyrique; nous avons également ici l'hydroxyle, le groupe NH_2 ou l'halogène en position β et les inversions optiques font défaut.

Digitized by Google

Acide phénylméthylglycolique 

Mc Kenzie et G. W. Clough, Journ. chem. Soc., 97, 1016 (1910).

A la température ordinaire, l'acide *l*-glycolique ne donne avec l'acide chlorhydrique fumant que de l'acide chloré racémique.

Les acides glycoliques dextrogyre et lévogyre donnent avec $SOCl_2$ à la température ordinaire des acides chlorés dextrogyre et lévogyre; il ne se produit donc pas de changement de sens.

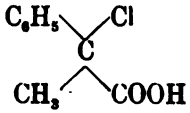
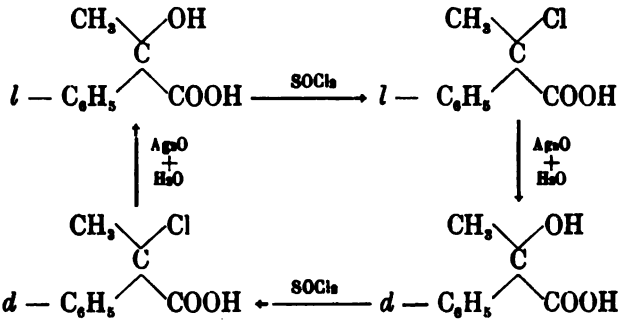
L'acide chloré lévogyre  ne donne avec H_2O à la température ordinaire que de l'acide glycolique racémique. Il y a cependant un changement de sens lorsque les acides chlorés actifs sont agités à la température ordinaire avec H_2O et Ag_2O.

Schéma :



Si, par analogie avec PCl_5, on admet que $SOCl_2$ agit comme agent chlorurant d'une façon optiquement normale, l'inversion se produit avec Ag_2O et la réaction sera alors considérée comme anormale. Il est également possible que l'inversion optique prenne naissance pendant la chloruration et qu'alors le Ag_2O agisse normalement.

Récapitulation des résultats.

Nous avons condensé les résultats précédents en un tableau qui permet de se rendre rapidement compte de la fréquence des inversiens optiques et de leurs relations avec la constitution des composés actifs et avec la nature des réactions inactives.

Digitized by Google

Type de l'acide R = OH, ou NH_2 ou halogène.	Action *normale*, sans inversion. Halogénation	Hydroxylation.	Amidation	Action *anormale*, avec inversion. Halogénation.	Hydroxylation.	Amidation.
CHR . COOH | . . . . . CH_2COOH	PCl_5, PBr_5	KOH et anal. NOOH	NH_3	NOCl, NOBr	Ag_2O et anal.	Aniline (?)
» ester » monoamide	PX_5, NOBr	. . . . .	Aniline	. . . . .	. . . . .	. . . . .
CH_3CHR . COOH	PCl_5, PBr_5	KOH et anal. NOOH	NH_3	NOCl, NOBr	Ag_2O et anal.	—
$CH_3CH(NH_2)COO$ — ester $CH_3CHBrCO$ — glycine	» » ; NOBr —	— Ag_2CO_3				
CH_3CHR . CH_2 . COOH et ester	PCl_5 ; HCl	H_2O ; Ag_2O	?	—	—	—
$(CH_3)_2CHCHR$. COOH	?	KOH ; Ag_2O NOOH	—	NOBr	—	NH_3
Ester de l'ac. bromé et glycine.	?	—	NH_3			
C_4H_9CHR . COOH	? —	— ? — ?	NH_3	NOBr	—	—
Ester de la leucine.	NOBr	» —	NH_3			
C_6H_5CHR . COOH	PCl_5 (ou NOCl NOBr	Ag_2CO_3 NOOH NaOH et anal.	— NH_3	NOCl, NOBr PCl_5	NaOH et anal. Ag_2CO_3 NOOH	—)
$C_6H_5CH_2CHR$. COOH	—	NaOH, $CaCO_3$ Ag_2O	NH_3	NOCl, NOBr PCl_5	—	—
Ester de la phénylalanine.	NOBr					
$C_6H_5CHRCH_2$. COOH et son ester	PBr_5, HBr	H_2O, Na_2CO_3 Ag_2O NOOH	—			
C_6H_5 \ OH C CH_3 / COOH	$SOCl_2$ (ou	— Ag_2O	—	— . . . . $SOCl_2$)	Ag_2O	

Digitized by Google

Nous pouvons tirer de cette statistique les résultats pratiques suivants :

La plupart des inversions optiques se produisent : *a*) dans l'action du NOCl ou du NOBr sur le groupe amidé et *b)* dans l'action hydroxylante de l'oxyde d'argent (carbonate d'argent et corps analogues) sur l'atome d'halogène (chlore ou brome), ensuite l'ammoniaque NH_3 semble le mieux apte à déterminer l'inversion optique dans la régénération de l'amide à partir de l'halogène ; enfin, le pentachlorure de phosphore (ou le PBr_5 et peut-être aussi le $SOCl_2$) peut produire l'inversion optique en chlorurant le groupe OH.

Les réactions suivantes représentent les cas les plus fréquents de l'inversion (Hlg = halogène) :

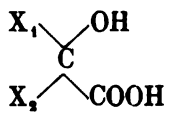
$$a)\ X_1X_2X_3C(NH_2) \xrightarrow{NOHlg} X_1X_2X_3C(Hlg)\ .$$

$$b)\ X_1X_2X_3C(Hlg) \xrightarrow{Ag_2O} X_1X_2X_3C(OH)\ .$$

$$c)\ X_1X_2X_3C(Hlg) \xrightarrow{NH_3} X_1X_2X_3C(NH_2)\ .$$

$$d)\ X_1X_2X_3C(OH) \xrightarrow{PCl_5} X_1X_2X_3C(Cl)\ .$$

Les corps qui présentent la plus forte tendance à l'inversion sont les acides dans lesquels l'atome de carbone asymétrique, les radicaux OH, NH_2 ou l'halogène, se trouvent dans la position α; c'est-à-dire ceux qui possèdent un groupe COOH libre :



où X_1 est le plus souvent de l'hydrogène.

On peut cependant diminuer sensiblement la capacité de l'inversion optique si, dans ce type, on estérifie le groupe COOH ou si on le relie à un radical (par exemple dans les glycines).

Ainsi : $CH_3CH(NH_2)COO[C_2H_5]$; et la glycine bromopioponique $CH_3CHBr\ .\ CO[NH.CH_2COOH]$.

Par contre, la tendance à une transformation dans la structure optique paraît pratiquement ne pas exister dans les β-oxyacides, dans les β-amidoacides et dans leurs esters.

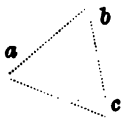
Ainsi : CH_3CHRCH_2COOH et $C_6H_5CHRCOOH$.

Digitized by Google

On peut donc admettre provisoirement que, dans les réactions de substitution mentionnées plus haut, les deux radicaux reliés à l'atome de carbone asymétrique, c'est-à-dire le carboxyle et le groupe OH (et aussi NH_2 ou l'halogène) fonctionnent simultanément; c'est entre eux que se produisent les transformations chimiques et les processus de substitution; c'est à ces radicaux que se fixent en premier lieu les réactifs inorganiques, en donnant des produits d'addition peu stables qui se transformeront plus tard en produits finaux plus stables. Ces puissantes réactions déterminent une distorsion de l'atome de carbone et comme conséquence produisent l'inversion optique. Comment peut-on maintenant s'expliquer ou se représenter ces phénomènes [1] ?

Essais d'explication de l'Inversion Optique.

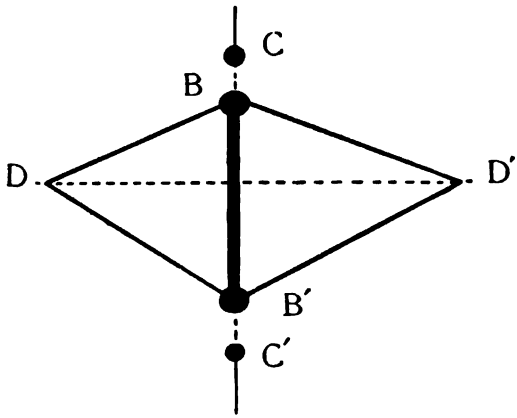
Un tel phénomène, si contraire aux idées reçues jusqu'alors et à la théorie, incita bientôt les savants à en chercher une explication. Le premier essai fut tenté déjà en 1896 par H. E. Armstrong [2] et se rapporte à la réaction entre le pentachlorure de phosphore et les oxyaci-

[1] Je ferai remarquer seulement en passant que depuis longtemps j'ai essayé de me représenter au point de vue subjectif ces transformations dans la structure. Déjà autrefois (Berl. Ber., **40**, 2470 (1907) je m'étais appuyé sur les vues de Richards pour expliquer l'influence du dissolvant sur le pouvoir rotatoire des corps optiques. Que l'on se représente l'atome de carbone comme une sphère élastique et que le volume d'un atome soit variable et compressible dans des limites très étendues. Si un autre atome monovalent est attiré et se fixe sur le carbone, il se produit, dans la direction de l'une des quatre valences du carbone, une compression ou une distorsion. Cette compression ou cette distorsion sera probablement encore augmentée par l'adjonction de certains groupes (produits intermédiaires, combinaisons d'addition et autres formations analogues). Si nous considérons les trois points *a*, *b*, *c* où aboutissent trois valences sur la surface de la sphère (le quatrième *d* n'entre pas ici en considération) les lignes qui relient ces points *a b c d* forment un tétraèdre ; la suite  *abc* peut être transformée dans la suite ⟶ *abc* par une puissante compression à la surface de la sphère, par exemple au point *c*; il s'en suit alors une transformation dans la structure. Je ne donne cependant cette manière de voir que faute d'en pouvoir présenter une plus plausible.

[2] H. E. Armstrong, Journ. Chem. Soc., **69**, 838 et 1399 (1896).

Digitized by Google

des : il devait se produire ici un changement de structure, provoqué par la formation d'un composé intermédiaire instable. Si, comme je l'ai fait le premier en 1898 — et E. Fischer en 1907, considère également la chose comme probable[1] — nous regardons l'action du pentachlorure de phosphore comme une réaction optiquement normale, l'explication d'Armstrong perd de son importance. De plus, elle ne concerne pas l'action du bromure de nitrosyle (éventuellement du chlorure de nitrosyle), ni celle de l'acide azoteux ; elle n'explique pas non plus l'action optiquement inverse des milieux hydroxylants (par exemple l'oxyde d'argent et la potasse caustique).



Chr. Winther[2] entreprit d'expliquer l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide malique de la façon suivante : de l'eau se sépare momentanément de la combinaison à laquelle s'ajoute de l'acide bromhydrique ; cette explication est considérée par E. Fischer comme étant « beaucoup plus fantaisiste » que les autres.

Au point de vue chronologique, je dois mentionner maintenant mes propres considérations émises en 1898-1899 sur les causes de l'inversion optique. En résumé, il n'était point alors pour moi question d'une explication du processus, mais bien d'une exposition des phénomènes externes et d'une classification des différents réactifs d'après leur action stéréochimique : selon moi, la potasse caustique et le pentachlorure de phosphore devaient agir comme optiquement

[1] E. Fischer, Berl. Ber., 40, 492 (1907).
[2] Chr. Winther, Chem. Centralblatt, 1896, II, 22.

Digitized by Google

normaux, c'est-à-dire sans provoquer de changements de structure; par contre, l'oxyde d'argent et le chlorure ou le bromure de nitrosyle devaient agir comme optiquement anormaux; j'admettais ici, comme Armstrong, la formation intermédiaire de produits d'addition.

J. A. Le Bel [1] a proposé en 1901, une explication tout à fait différente; il ne s'agit ici que d'une figuration mécanique qui doit illustrer la transformation d'un inverse droit en un inverse gauche. « Supposons le cas d'un axe vertical A portant deux pièces de fer BB', qui sont retenues par un système de forces. Ces forces peuvent être deux pôles magnétiques CC' ou deux forces répulsives provenant de DD'. L'axe tourne avec frottement. Un choc vient alors toucher ce système BB' de telle façon qu'il se place dans la position opposée et qu'il y reste si le choc n'a pas été trop violent. C'est ce que Walden a observé; le fait est assurément plutôt rare, mais il ne paraît pas irrationnel ». Quelque originale que soit cette tentative d'explication, elle ne peut cependant pas être considérée comme satisfaisante au point de vue chimique.

Emile Fischer entreprit alors de nouvelles recherches très complètes sur le phénomène d'inversion dans le but d'en découvrir la signification [2].

En se basant sur l'ensemble des faits acquis jusqu'en 1907, ce savant est arrivé à des résultats qui sont partiellement identiques aux miens ou qui partiellement les complètent. « De ces recherches, dit-il, découlent les conséquences suivantes sur les faits constatés jusqu'à présent à propos de l'inversion de Walden :

« 1. Cette inversion se borne à l'action réciproque entre le nitrosyle halogéné et le groupe aminé, ou entre des acides gras halogénés et l'oxyde d'argent (ou des bases agissant d'une façon analogue).

« 2. Cette inversion implique la présence du carboxyle.

« De nouvelles recherches doivent être effectuées en vue de déterminer si, comme je le présume, la position α de ce groupe carboxyle est une condition essentielle du phénomène.

« Mes recherches sur la d-Alanine et sur la l-Leucine, ainsi que sur leurs esters, ont permis d'établir ce principe nouveau : que le même réactif (le bromure de nitrosyle) peut agir sur des corps très voisins, comme des acides et leurs esters, d'une façon tantôt optique-

[1] Communication personnelle de J. A. Le Bel, datée du 6. I. 1901.
[2] E. Fischer, Berl. Ber., 40, 489-496 (1907).

Digitized by Google

ment normale et tantôt optiquement anormale. D'accord avec Walden, je suis d'avis que l'hypothèse des produits d'addition correspond le mieux à l'état actuel de nos connaissances, car on paraît admettre de plus en plus qu'en général, même dans les processus ordinaires de substitution, il se forme des produits d'addition transitoires, fait que Kekulé avait déjà envisagé comme probable (l. c.) ».

J. H. van't Hoff, en 1908, ne donne pas d'explication du phénomène et semble admettre également que « des produits d'addition intermédiaires doivent provoquer cette inversion [1]. »

On a pu, en fait, isoler dans quelques cas certains de ces produits d'addition plus ou moins stables [2]. Nous voulons encore mentionner le fait que, d'après l'exposé de Fischer, la substitution du groupe aminé par l'hydroxyle, au moyen de l'acide azoteux NOOH, doit être considérée comme une réaction optiquement normale [3]. De même la potasse caustique et les bases analogues, comme je l'ai montré plus haut, réagissent d'une façon optiquement normale vis-à-vis des acides halogénés en produisant la substitution du brome ou du chlore par l'hydroxyle.

Nous devons ensuite mentionner l'idée que J. U. Nef [4] a publiée en 1908 : ce savant plaide pour l'hypothèse de la non-équivalence des quatre valences de l'atome de carbone et pense que le phénomène de l'inversion optique peut également conduire à la conséquence que les quatre valences du carbone n'ont pas la même valeur.

W. Ostwald [5] est revenu à plusieurs reprises sur la question de l'inversion optique; ainsi, dans son ouvrage *Leitlinien der Chemie* (2e éd., sous le titre « Werdegang einer Wissenschaft », 1908). « Ce phénomène, dit-il, me paraît en opposition avec les principes fondamentaux de la stéréochimie. On ne peut invoquer ici l'aide de la transposition, qui, en principe, ne donne jamais que la combinaison racémique, mais non l'inverse optique. Evidemment, il ne faut pas prétendre que ce problème ne comporte pas de solution, mais toute solution digne, actuellement, d'être prise en considération, ébranlerait ou modifierait les bases de la stéréochimie. »

[1] J. H. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2e éd., p. 103 (1908).
[2] E. Fischer et K. Raske, Berl. Ber., **40**, 1052, 1056 (1907).
[3] E. Fischer, Berl. Ber., **40**, 494, 1058 (1907); **43**, 2020 (1910).
[4] J. V. Nef, Journ. Amer. Chem. Soc., **30**, 647 (1908).
[5] W. Ostwald, Zeitschr. phys. Ch., **21**, 189 (1896); **74**, 254 (1910); *Leitlinien der Chemie*, p. 152 (1906).

Digitized by Google

Contrairement à l'idée de W. Ostwald, Arrhenius[1] émet l'avis que l'explication de l'inversion optique n'apportera pas de changement appréciable dans les idées stéréochimiques actuelles; « il est même plus probable, dit-il, qu'à la suite de recherches plus étendues, une hypothèse nouvelle, cadrant avec les principes stéréochimiques, expliquera l' « inversion de Walden ». Plus loin, il ajoute : « Même en admettant la formation de produits intermédiaires, ce singulier résultat n'en reste pas moins encore inexpliqué. »

Polytechnicum de Riga.
30 août / 12 sept. 1910.

[1] S. Arrhenius, *Theorien der Chemie*, 2e éd., p. 83 (1909).

ERRATUM

F. Schwers. Densité et indice de réfraction des solutions.

Monsieur Reychler a bien voulu attirer mon attention sur quelques erreurs de calculs qui se sont glissées dans la première partie de mon travail sur la densité et l'indice de réfraction des solutions. Ce journal, t. 8, p. 630 (1910).

Pour le système alcool éthylique + eau, les moyennes des constantes de réfraction A devront être modifiées comme suit (pp. 643 à 646) :

15°	Li	3,380	au lieu de	3,409
	Na	3,365	»	3,382
	Tl	3,360	»	3,382
30°		3,391	»	3,421
40°		3,484	»	3,514
50°		3,556	»	3,581
55°		3,626	»	3,644

Toutes les autres données numériques et toutes mes conclusions subsistent telles quelles.

Digitized by Google

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée a Paris en 1908)

Secrétariat : 98, rue du Cherche-Midi, Paris VIme.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

SÉANCE DU 9 NOVEMBRE 1910

Présidence de M. G. Urbain, président.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Présentations : MM. Demnitroux, présenté par MM. C. Scal et E. Urbain; J. Boudet, présenté par MM. J. Saphores et M. Scal; J. Foussadier, licencié ès sciences physiques, présenté par MM. J. Saphores et M. Scal; Lerouge, sous-chef de Travaux à l'Ecole de Physique et de Chimie, présenté par MM. E. Bauer et J. Saphores; Sénéchal, présenté par MM. G. Bourion et E. Urbain.

Communication originale. — MM. Bauer et Moulin. — *Le bleu du ciel et la constante d'Avogadro.*

D'après une théorie de Lord Rayleigh (1871), la lumière bleue du ciel est due à la diffusion des rayons solaires par les molécules d'air. Si l'on suppose les particules diffusantes très petites par rapport à la longueur d'onde, le rapport de l'éclat du ciel à l'éclat du soleil pour une couleur donnée est inversement proportionnel à la quatrième puissance de la longueur d'onde. La mesure de ce rapport permet de calculer directement le nombre N de molécule-grammé. MM. Bauer et Moulin ont fait quelques expériences à l'observatoire Vallot, au Mont-Blanc, pendant le mois d'août 1910, afin de vérifier la théorie de Lord Rayleigh.

Il fallait se placer à une altitude élevée afin d'éviter les poussières et les gouttes d'eau. Les expériences, faites à l'aide d'un spectrophotomètre spécial qui a été décrit pendant la séance, n'ont pas permis de vérifier la loi en λ^{-4}. L'état du ciel était trop variable d'un instant à l'autre. Cependant les nombres obtenus pour N sont bien de l'ordre de grandeur voulu, plus faibles que ceux qui ont été trouvés par des méthodes plus directes, et s'en rapprochant d'autant plus que la longueur d'onde est plus faible. La théorie de Rayleigh semble donc être exacte, et pourra se vérifier rigoureusement dans de meilleures conditions météorologiques. Pour le calcul de N, la correction importante qui provient de la réflexion des rayons solaires par la terre est malheureusement très mal connue.

SÉANCE DU 23 NOVEMBRE 1910

Présidence de M. G. Urbain, président.

Présentations : MM. Frédéric-H. Getman, professeur au Bryn Mawr College, Etats-Unis, présenté par MM. Ph.-A. Guye et G. Urbain; René Marcelin, présenté par MM. Girard et Roux; Landau, présenté par MM. V. Henri et J. Perrin.

Digitized by Google

Correspondance : Le Secrétaire communique une lettre du Secrétaire du Comité d'Organisation du 8me Congrès international de Chimie appliquée; le Congrès aura lieu à Washington et New-York, dans la première quinzaine de septembre 1912.

La Société a reçu pour la bibliothèque les ouvrages suivants :

Guglielmo Koerner. — *La Determinazione del luogo chimico nei composti cosi detti aromatici.*

René Dubrisay. — *Sur la décomposition hydrolytique des sels halogénés du bismuth.* (Thèse de doctorat, Paris 1910.)

Exposé : M. P. Langevin : *Sur le principe de relativité.* (M. Langevin continuera son exposé dans la séance du 14 décembre.)

SÉANCE DU 14 DÉCEMBRE 1910

Présidence de M. G. Urbain, président.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

1° **Présentations** : MM. Lipchitz, candidat en physique de l'Université de Moscou, présenté par MM. V. Henri et C. Marie;
Michel Jaffard, préparateur à la Faculté des Sciences, présenté par MM. E. Rengade et C. Marie;
H. Damianovich, professeur de chimie physique à l'Université de Buenos-Ayres (République Argentine);
Cornubert, ancien élève de l'Ecole de Physique et de Chimie, présenté par MM. Boudouard et Saphores;
Vollant, ancien élève de l'Ecole de Physique et de Chimie, présenté par MM. Boudouard et Saphores;
Louvrier, Dr ès sciences, présenté par MM. Bourion et G. Urbain;
Aubert, préparateur à la Sorbonne, présenté par MM. Bauer et Seal;
Mme P. Curie, professeur à la Faculté des Sciences, présentée par MM. J. Perrin et G. Urbain;
M. A. Karl, ingénieur-chimiste, présenté par MM. R. Marquis et C. Marie.

2° **Elections** : Après dépouillement du scrutin, MM. Gottfried von Weisse, M. Duboux, Boll, Guillemin, B. Soldatencow, Demenitroux, J. Boudet, J. Foussadier, Leroide, Sénéchal, F.-H. Getman, Marcelin, Landau sont proclamés membres de la Société.

3° **Exposé et discussion** : M. P. Langevin : *Sur le principe de relativité.* (Suite de l'exposé de la séance précédente; conclusion.)

La conférence de M. P. Langevin sera publiée incessamment par les soins de la Société.

4° **Questions diverses** : Après consultation des membres présents, il est décidé que la séance du 28 décembre sera supprimée.

Le Secrétaire,
C. Marie.

Digitized by Google

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

LIVRES

Annuaire pour 1911 publié par le Bureau des Longitudes. *16 × 10, 750 p., Gauthier-Villars, Paris, 1910.* — Cet excellent recueil renferme cette année, après les documents astronomiques, des tableaux relatifs à la Métrologie, aux Monnaies, à la Géographie, à la Statistique et à la Météorologie. Le volume pour 1912 donnera les tableaux relatifs à la Physique et à la Chimie. A signaler cependant, dans le volume de 1911, une excellente mise au point de la question des spectres stellaires par M. A. de Gramont.

van Bemmelen (J.-M.). **Gedenkbock aangeboden aan J.-M van Bemmelen.** (Mémoires offerts a M. J.-M. van Bemmelen.) *26 × 18, 461 p., C. de Boer, 1910.* — A l'occasion du 80me anniversaire du Prof. J.-M. van Bemmelen, les amis et les admirateurs de ce maître distingué ont eu l'heureuse pensée d'éditer ce volume. Il débute par une intéressante biographie due à la plume de M. W.-P. Jorissen; celle-ci est suivie de la bibliographie complète des travaux de M. van Bemmelen. Suivent ensuite 62 notes et mémoires touchant de près ou de loin à la Chimie des Colloïdes. Parmi les auteurs nous relevons en passant les noms de MM. Duhem, Zsigmondy, Nietski, Reychler, Spring, Svedberg, Pelet-Jolivet, Le Châtelier, Tammann, Bredig, van't Hoff, Lorentz, Cohen, etc, etc. Nous nous bornons à cette simple indication, tous ces mémoires devant être signalés dans notre Index des Périodiques.

Colson (A.). **L'essor de la chimie appliquée,** *19 × 12, 350 p, E. Flammarion, Paris, 1910.* — Bien que ce petit volume soit destiné au grand public intellectuel, il convient de le signaler ici. Sous une forme concise et agréable, l'auteur y résume les origines ainsi que les tendances actuelles si variées de la chimie appliquée.

Curie (Mme P.). **Traité de radioactivité.** *2 vol. 25 × 17, 425 et 546 p. Gauthier-Villars, Paris, 1910.* — Mme Curie vient de publier, avec les développements nécessaires, les leçons qu'elle professe à la Sorbonne sur la radioactivité. S'il est un ouvrage dont nous puissions recommander l'étude aux lecteurs de ce journal, c'est bien celui que nous signalons ici, dont le sujet est traité avec toute la maîtrise et toute la compétence qu'on pouvait attendre de l'auteur.

Il est presque inutile d'insister sur l'intérêt de ce Traité pour le spécialiste. Après avoir rappelé de façon suffisamment détaillée les phénomènes physiques dont la connaissance est indispensable pour l'étude de la radioactivité, l'auteur décrit avec soin les méthodes de mesures, pour aborder ensuite le sujet proprement dit, comprenant : la découverte et la préparation des substances radioactives et la description de toutes leurs propriétés. Cet ouvrage a donc sa place marquée d'avance dans tous les laboratoires où l'on s'occupe de radioactivité. Elle ne le sera pas moins dans les bibliothèques de chimie physique et de chimie.

En effet, la radioactivité fournit le plus merveilleux exemple de la portée des recherches dans lesquelles le savant sait mettre en œuvre des connaissances spé-

Digitized by Google

ciales empruntées aux deux domaines de la Physique et de la Chimie. Ce sont de semblables associations qui conduiront, de longtemps encore, aux résultats les plus fructueux pour la science. Il est donc indispensable, surtout pour ceux qui débutent dans les travaux de recherches, de se familiariser avec l'étude de problèmes de ce genre, et plus particulièrement avec celui de la radioactivité. Même s'ils ne devaient pas être conduits à exécuter plus tard eux-mêmes des travaux dans ce domaine, — les moyens de travail sont trop rares et trop dispendieux pour que de nombreux chercheurs puissent s'y adonner simultanément, — ils retireront toujours de cette étude le plus large profit, initiés qu'ils auront été à des méthodes d'investigations très délicates, à des conceptions théoriques ingénieuses, enfin à un ensemble d'observations qui élargissent considérablement l'horizon de la pensée et permettent de saisir, au delà du terre à terre du fait brutal révélé par la mesure, la nature intime et profonde des phénomènes.

Groth (P.). **Chemische Kristallographie.** (Cristallographie chimique). *Tome III, 25×18, 804 p., W Engelmann, Leipzig, 1910.* — Nous avons déjà annoncé, à nos lecteurs (J. Ch. phys. t. 5, p. 153, t. 6 p. 814), l'œuvre importante entreprise par M. Groth. A l'occasion de la publication du tome III, il suffira donc de rappeler qu'elle a pour but, de réunir, de façon aussi complète que possible, toutes les mesures cristallographiques intéressant la chimie. On sait que ces mesures sont disséminées dans une multitude de mémoires et de publications, dont les répertoires et les index sont complètement insuffisants pour permettre au chercheur de s'orienter, dans un cas donné, sur les travaux antérieurs. On mesure par là l'étendue et la portée de l'ouvrage entrepris par le savant professeur de Munich; il est appelé à rendre les plus grands services, non seulement aux minéralogistes et aux cristallographes, mais encore à tous les savants, physiciens ou chimistes, qui sont souvent appelés à faire usage des données de la cristallographie.

Le tome III est conçu sur un plan analogue aux précédents; il comprend une partie seulement de la chimie organique: composés aliphatiques et composés hydrogénés du benzène (y compris les terpènes). Il se termine: 1° par un index de 3 pages, donnant la liste alphabétique des corps étudiés dans le corps de l'ouvrage, et 2°, par un index de formules, de 13 pages, où tous les corps sont classés par groupes à 1, 2, 3 etc. atomes de carbone, ce qui permet de retrouver, facilement et sûrement, tous les travaux relatifs à un composé donné.

Jannettaz (Ed.). **Les Roches et leurs éléments minéralogiques.** *4me édition, 23×14, 704 p. (avec 2 cartes géologiques, 20 planches chromolithographiques et 322 figures), A. Hermann & fils, Paris, 1910.* — Cet ouvrage, dont l'éloge n'est plus à faire, semble, au premier abord, sortir un peu du cadre de cette revue. Si nous le signalons ici de façon spéciale, c'est qu'il traite un sujet dans lequel la Chimie physique ne tardera pas à pénétrer et qui devra bientôt être connu des adeptes de cette discipline. Il suffira d'ailleurs de rappeler que le traité de M. Jannettaz comprend trois parties principales : la première donne les éléments de la cristallographie, la seconde constitue un précis de minéralogie, et la troisième est consacrée à la description des roches. On sait le rôle important que jouent toutes les méthodes optiques dans la détermination des roches; leurs modes de formation constituent des problèmes très complexes de mécanique chimique, dont on commence à entrevoir la résolution. L'étude des roches prend donc une importance de plus en plus grande pour la Chimie physique. L'ouvrage de M. Jannettaz est donc appelé à rendre les plus grands services non seulement

Digitized by Google

aux géologues, aux mineurs, aux industriels, mais encore à tous ceux qui suivent avec intérêt le développement de la Chimie générale.

von Jüptner (H.). **Das chemische Gleichgewicht auf Grund mechanischer Vorstellungen.** (L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE FONDÉ SUR DES CONSIDÉRATIONS MÉCANIQUES). *24 × 16, 366 p., B.-G. Teubner, Leipzig, 1910.* — L'auteur est bien connu par ses publications antérieures sur l'énergétique chimique ; on lui doit en particulier un traité important sur les applications de l'énergétique à la chimie technologique. Dans l'ouvrage que nous signalons ici, M. von Jüptner s'est efforcé de traiter sous une forme aussi simplifiée que possible le problème des équilibres chimiques ; dans ce but, reprenant une méthode adoptée autrefois déjà par Sainte-Claire Deville. il part des phénomènes de vaporisation et de sublimation dont on sait l'analogie avec les phénomènes de dissociation ; on ramène ainsi les phénomènes d'équilibres chimiques à la détermination, en unités convenables, de travaux de compression et d'expansion ; cette méthode s'applique surtout à l'étude des équilibres hétérogènes. Ce qui donne un intérêt particulier à la monographie du savant professeur de Vienne, c'est qu'elle est accompagnée d'une très riche collection d'exemples numériques, traités au moyen des observations expérimentales, très nombreuses aussi, publiées depuis une dizaine d'années. Ce mode de faire a l'avantage de donner au lecteur une grande confiance dans la méthode suivie et de le familiariser en même temps avec toutes les difficultés de calcul que présente ce genre d'études. En outre, l'auteur a abordé non seulement les équilibres d'un intérêt purement scientifique, mais encore plusieurs de ceux qui jouent un grand rôle dans l'industrie, tels ceux empruntés à la métallurgie du fer. Son livre, très substantiel, rendra donc de grands services à tous ceux qu'intéressent les questions didactiques dans ce domaine très important.

Meyer (R.). **Jahrbuch der Chemie, 1909.** (RÉPERTOIRE DE CHIMIE POUR 1909.) *24 × 16, 607 p., F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1910.* — Nous avons déjà signalé plusieurs fois cet utile répertoire à l'attention de nos lecteurs. Ce qui le distingue d'autres publications analogues, c'est la part importante faite aux applications de la Chimie. Dans le volume consacré à l'année 1909, la Chimie pure, subdivisée en trois parties (Chimie physique, inorganique et organique), comprend 250 pages. Le reste du volume est consacré aux applications, subdivisées en 14 chapitres, dont la rédaction a été confiée à des spécialistes. A l'heure actuelle, il est matériellement impossible de se tenir au courant des travaux originaux parus chaque année dans les divers domaines de la Chimie; le Répertoire du Prof. R. Meyer, dans lequel les auteurs se sont efforcés de faire un choix judicieux des publications les plus importantes, simplifie donc considérablement le travail de l'homme de science soucieux de ne pas ignorer les travaux les plus marquants en dehors de sa spécialité.

Soddy (F.). **Die Natur des Radiums.** (LA NATURE DU RADIUM.) *Traduction allemande par G. Siebert, 24 × 14, 272 p., J.-A. Barth, Leipzig, 1909.* — L'auteur a donné, en 1908, à Glascow, six conférences populaires sur ce sujet, avec démonstrations expérimentales. Ce sont ces conférences qui ont été reproduites et traduites en allemand. Par sa nature même, ce livre représente donc une œuvre de vulgarisation ; mais elle est animée d'un esprit si scientifique qu'on ne peut assez en recommander la lecture à tous ceux qui désirent s'initier à ce sujet, sous la conduite d'un guide sûr, éclairé et toujours attrayant. P. G.

Digitized by Google

INDEX DES PÉRIODIQUES

I. Stoechiométrie.

Amann, J. Ultramicroscopie des solutions d'iode. Z. Koll., t. 7, p. 67-70 (1910). Lausanne.

Armstrong, H.-E. Etudes morphologiques sur les dérivés du benzène. Introduction. Soc., t. 97, p. 1578-1584 (1910). Londres.

Arnold, J. et Read, A. Les propriétés chimiques et mécaniques des aciers rapportées à leur teneur en fer, manganèse et carbone. Mét., t. 7, p. 554-558 (1910).

Aston, B.-C. Alcaloïdes du Pukatea. Soc., t. 97, p. 1381-1387 (1910). Wellington.

Auer v. Welsbach, C. Décomposition de l'ytterbium. Ch. N., t. 102, p. 37-40 et Z. an. Ch., t. 67, p. 149-160 (1910). Vienne.

Austerweil, G. et Cochin, G. Sur quelques relations entre la constitution moléculaire et l'odeur. C. R., t. 150, p. 1693-1695 (1910).

Auwers, K. et Eisenlohr, F. Réfractions et dispersions des hydrocarbures, aldéhydes, cétones, acides et éthers avec une paire de liaisons doubles. J. pr., t. 82, p. 65-180 (1910). Greifswald.

Bahr, E. von. Action de la pression sur l'absorption des rayons ultrarouges par les gaz. W., t. 33, p. 585-597 (1910). Upsal.

Baly, E.-C.-C., Tuck, W.-B. et Marsden E.-G. Relation entre le spectre d'absorption et la constitution chimique. Soc., t. 97, p. 1494-1502 (1910). Londres.

Barre, M. Sur le sulfate de thorium. C. R., t. 151, p. 231-233 (1910).

Baud, E. et Gay, L. Températures de cristallisation des mélanges binaires. C. R., t. 150, p. 1687-1690 (1910).

Benedicks, C. Polymorphie et résistance électrique du zinc. Met., t. 7, p. 532-537 (1910). Upsal.

Bevan, P. V. Dispersion de la lumière par la vapeur de potassium. Pr. R. Soc., t. 84, p. 209-225 (1910).

Bray, W.-C. Hydrolyse de l'iode et du brome. Am. Soc., t. 32, p. 932-938 (1910). Boston. E. M.

Broniewski, W. Sur les propriétés électriques des alliages aluminium-argent. C. R., t. 150, p. 1754-1756 (1910).

Bruni, G. et Amadori, M. Sur le poids moléculaire de l'eau dissoute dans des solvants variés. G., t. 40 (II), p. 1-8 (1910). Padoue.

Buguet, A. Cryoscopie des naphtylamines et composés d'addition. C. R., t. 151, p. 312-313 (1910).

Cardoso, E. et Baume, G. Constantes critiques de l'acétylène et du cyanogène. C. R., t. 151, p. 141-143 (1910). Genève.

Carlinfanti, E. et Levi-Malvano, M. Sur les points de fusion et de solidification des substances grasses. Mélanges binaires et ternaires des acides stéarique, palmitique et oléique. G., t. 39 (II), p. 358-386 (1909). Rome.

Carr, F. H. et Reynolds, W. C. Pouvoir rotatoire spécifique de l'hyoxyamine et relation entre celui des alcaloïdes et de leurs sels. Soc., t. 97, p. 1328-1336 (1910). Dartford.

Digitized by Google

Chéneveau, C. Recherches sur les propriétés optiques des corps dissous dans des dissolutions très étendues. A. Ch., t. 21, p. 36-49 (1910).

Clamer, G.-H. Acier au cuivre et au nickel. Met. Ch. Eng., t. 8, p. 527-528 (1910).

Colgate, R. T. et Rodd, E. H. Etudes morphologiques sur les dérivés du benzène. Partie II. Dérivés sulfoniques des dérivés 1.4 du benzène contenant des halogènes. Soc., t. 97, p. 1585-1605 (1910).

Cotton, A. et Mouton, H. Sur la biréfringence magnétique des liquides purs. Comparaison avec le phénomène électro-optique de Kerr. A. Ch., t. 20, p. 194-275 (1910).

Crookes, Sir W. Sur le scandium. Ch. N., t. 102, p. 73-75, 85-87, 97-101 (1910).

D'Ans, J. et Schreiner, O. Solubilité des sulfates alcalins dans les solutions alcalines à 25°, Z. an., t. 67, p. 437-441 (1910). Darmstadt.

Dewar, J. Sir et Jones, H.-O. Note sur le mono-sulfure de carbone. Ch. N., t. 102, p. 49-50 (1910). Cambridge.

Dewar, Sir J. et Jones, H.-O. La transformation du bisulfure de carbone en un produit gazeux condensable et explosif à la température de l'air liquide. Ch. N., t. 102, p. 61-62 (1910). Cambridge.

Drucker, K. Elévations de point d'ébullition aux pressions inférieures à la pression atmosphérique. Z. ph. Ch., t. 74, p. 612-618 (1910). Leipzig.

Drucker, K. et Ulmann, G. Action superficielle du verre dans les déterminations de densités de vapeur. Z. ph. Ch., t. 74, p. 567-611 (1910). Leipzig.

Fink, C.-G. Tungstène et molybdène ductiles. Tr. Am. El. Ch. Soc., t. 17, p. 229-234 (1910). Schenectady. E.

Flint, W. R. Recherches sur la complexité du tellure. Am. J. Sc., t. 30, p. 209-219 (1910).

Frank, P. Le principe de relativité et la représentation des phénomènes physiques dans l'espace à 4 dimensions. Z. ph. Ch , t. 74, p. 466-495 (1910).

Friedel, G. et Grandjean, F. Les liquides anisotropes de Lehmann. C. R., t. 151, p. 325-327 et p. 442-444 (1910).

Gernez, D. Sur la nature du produit désigné sous le nom de phosphore noir. C. R., t. 151, p. 12-16 (1910).

Gernez, D. Sur la couleur que prennent subitement les solutions incolores de corps colorés, au moment de la solidification de leur dissolvant incolore. C. R., t. 151, p. 272-276 (1910).

Gill, A.-H. et Forrest, L.-R. Hydrocarbures des oléines grasses de la laine. Am. Soc., t. 32, p. 1071-1073 (1910). Boston.

Goldstein, E. Sur le triple spectre d'émission des composés aromatiques solides. Ph. Mag., t. 30, p. 619-622 (1910).

Guichard, M. Sur l'absorption de l'iode par les corps solides. C. R., t. 161, p. 236-238 (1910).

Guye, C.-E. Note relative aux expériences de MM. C.-E. Guye et S. Mintz. Arch. Gen., t. 30, p. 474-475 (1910). Genève.

Guye, C.-E. et Fréedericks, V. Sur le frottement intérieur des solides aux basses températures. Arch. Gen., t. 30, p. 49-61, 157-175 et 260-289 (1910). Genève.

Guye, C.-E. et Schapper, H. Sur le frottement intérieur de quelques métaux aux basses températures. Arch. Gen., t. 30, p. 133-151 (1910). Genève.

Guye, Ph.-A. et Drouginine, G. Nouvelle revision du poids atomique de l'azote. J. Ch. phys., t. 8, p. 473-514 (1910). Genève.

Hackspill, L. Sur la résistance électrique des métaux alcalins. C. R., t. 151, p. 305-308 (1910).

Hantzsch, A. Etat des substances dans l'acide sulfurique absolu. G., t. 39 (II), p. 512-527 (1909). Leipzig.

Digitized by Google

Hepburn, J.-S. Poids atomiques, esquisse historique. Franklin, t. 170, p. 217-223 (1910).

Herz, W. Influences sur la solubilité des électrolytes. Z. an. Ch., t. 67, p. 365-368 (1910). Breslau.

Hinrichs, G. Sur les poids atomiques de précision de l'oxygène et de l'argent. C. R., t. 151, p. 513-515 (1910).

Homfray, I.-F. Relation entre la solubilité et l'état physique du dissolvant dans le cas de l'absorption du bioxyde de carbone dans le p-azoxyphénétol. Soc., t. 97, p. 1669-1676 (1910). Londres. M.

Hudson, C.-S. L'hydrolyse de la canne à sucre par des acides est-elle une réaction unimoléculaire quand elle est observée au polariscope? Am. Soc., t. 32, p. 885-889 (1910).

Hudson, C.-S. Revue des découvertes de la multirotation des sucres. Am. Soc., t. 32, p. 889-894 (1910). Washington.

Iljin, L. Sur la grandeur moléculaire du tanin. J. pr., t. 82, p. 422-424 (1910). St-Pétersbourg.

Irvine, J.-C. et Mc Nicoll, D. La constitution et la multirotation des anilides du sucre. Soc., t. 97, p. 1449-1456 (1910).

James, C. et Pratt, L.-A. Nitrate basique d'yttrium. Am. Soc., t. 32, p. 873-879 (1910). Durham, Etats-Unis. M.

Joisten, A. Influence du traitement thermique sur le grain du fer. Mét., t. 7, p. 456-458 (1910). Aix-la-Chapelle.

Jolibois, P. Sur les relations entre le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore pyromorphique. C. R., t. 151, p. 382-384 (1910).

Jones, H.-C. Sur l'existence des solvates en solution. Z. ph. Ch., t. 74, p. 325-381 (1910).

Kaye, G.-W.-C. Dilatation et hystérésis thermique de la silice fondue. Ph. Mag., t. 20, p 718-728 (1910). Teddington.

Kleeman, R.-D. Forme de la molécule. Ph. Mag., t. 20, p. 445-450 (1910). Cambridge.

Kleeman, R.-D. Sur l'équation de la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux de la matière. Ph. Mag., t. 20, p. 665-689 (1910). Cambridge.

Kournakov, N., Pousin, N. et Senkovsky, M. L'électroconductibilité et la dureté des alliages de Ag avec Cu. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 733-750 (1910).

Kraft, F. Sur une nouvelle théorie de la vaporisation. J. pr., t. 81, p. 425-451 (1910). Heidelberg.

Kremann, R. et Brassert, W. Contributions à la connaissance du degré de dissociation de l'acide sulfurique dans les mélanges d'eau et d'alcool. M., t. 31, p. 195-200 (1910). M. E.

Ladenbourg, A. Sur des combinaisons racémiques et liquides. C. R., t. 151, p. 283-284 (1910).

Ladenbourg, A. et Sobecki. Sur l'existence des combinaisons racémiques à l'état liquide. B., t. 43, p. 2374-2380 (1910).

La Rosa, M. Sur la fusion probable du carbone dans l'arc électrique chantant et dans l'étincelle. G., t. 39 (II), p. 468-481 (1909). Palerme.

Lewis, W. Mc. Sur la tension de vapeur des solutions aqueuses et les constantes de Laplace. Z. ph. Ch., t. 74, p. 619-640 (1910). Londres.

Lohnstein, T. Calcul des ménisques de mercure. W., t. 33, p. 296-307 (1910).

Maderna, G. Sur le pouvoir rotatoire des solutions d'acide tartrique et malique en présence de molybdate d'ammoniaque et du phosphate de soude. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 130-138 (1910). Milan.

Digitized by Google

Mameli, E. L'acide monochloracétique comme dissolvant cryoscopique. G., t. 39 (II), p. 579-586 (1909). Pavie.

Mascarelli, L. et Benati, F. Le cyclohexane comme dissolvant cryoscopique. G., t. 39 (II), p. 579-586 (1909). Pavie.

Mascarelli, L. et Benati, F. Le cyclohexane comme dissolvant cryoscopique. G., t. 39 (II), p. 642-654 (1909). Bologne.

Mascarelli, L., et Costantino, A. Le cyclohexane comme solvant cryoscopique. Propriétés de la pipéridine dissoute dans le cyclohexane. G., t. 40, p. 31-42 (1910). Bologne.

Mathias, E. et Kammerlingh Onnes, H. Le diamètre rectiligne de l'oxygène. C. R., t. 151, p. 213-216 et 474-475 (1910).

Mc William, A. et Barnes, E. Quelques propriétés physiques de l'acier à 2 % de chrome. Met., t. 7, p. 542-548 (1910).

Meldrum, A. N. Le développement de la théorie atomique. Ch. N., t. 102, p. 1-3 (1910).

Meldrum, A. N. et Turner, W.-E.-S. Complexité moléculaire des amides dans différents dissolvants. Partie II. Soc., t. 97, p. 1605-1610 (1910). Manchester et Sheffield. M.

Meyer, R. et Winter, H. Sur le scandium. Z. an. Ch., t. 67, p. 388-417 (1910). Berlin.

Miller, W. Thermomètre à gaz à pression constante. Ph. Mag., t. 20, p. 296-302 (1910).

Noyes, A.-A. et Falk, K.-G. Les propriétés des solutions salines en relation avec la théorie ionique. Am. Soc., t. 32, p. 1011-1030 (1910). Boston.

Pannain, E. Variation de structure des alliages par les actions thermiques et mécaniques. G., t. 40 (I), p. 427-430 (1910).

Pannain, E. Variation des propriétés physiques des alliages par les actions thermiques et mécaniques. Le poids spécifique. G., t. 40 (I), p. 431-433 (1910).

Pavlov, P. Influence superficielle d'une phase solide sur la chaleur latente et la température de fusion. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 677-681 (1910).

Pavlov, P. Sur la température de fusion de petits grains de salol. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t 42, p. 879-884 (1910) et Z. ph. Ch., t. 74, p. 562-566 (1910). Odessa.

Pellini, G. Sur l'isomorphisme des sulfates, séléniates et tellurates. G., t. 40 (II), p. 37-41 (1910). Padoue.

Perkin, W., Pope, W. et Wallach, O. Sur des substances actives qui ne renferment aucun atome asymétrique. A., t. 371, p. 180-200 (1910). Manchester, Cambridge et Göttingue.

Poma, G. Couleur et hydratation. G., t. 40 (I), p. 176-193 (1910). Parme.

Prandtl, W. et Bleyer, B. Sur le poids atomique du vanadium. Z. an. Ch., t. 67, p. 257-265 (1910). Münich.

Purdie, T. et Neave, G.-B. Acide méthoxysuccinique optiquement actif obtenu à partir de l'acide malique. Soc., t. 97, p. 1517-1524 (1910). Glasgow.

Purdie, T. et Young, C. R. Dérivés optiquement actifs des acides l-méthoxy et d-diméthoxysucciniques. Soc., t. 97, p. 1524-1536 (1910).

Purvis, J.-E. Les spectres d'absorption de l'aniline et de ses homologues à l'état de vapeur, de liquide et en solution. Soc., t. 97, p. 1546-1559 (1910). Cambridge.

Purvis, J.-E. Les spectres d'absorption du furane, de la furfuraldéhyde, du thiophène, du pyrrol dans certaines conditions. Soc., t. 97, p. 1648-1659 (1910). Cambridge.

Raffo, M. et Foresti, G. Nouvelles recherches chimiques et viscosimétriques sur les graisses d'origine animale. G., t. 39 (II), p. 444-450 (1909). Parme.

Digitized by Google

Rankine, A.-O. Variation avec la température des viscosités des gaz du groupe de l'argon. Pr. R. Soc., (A), t. 84, p. 181-192 (1910). R.

Redgrove, H.-S. Sur le calcul des constantes optico-chimiques. Ch. N., t. 102, p. 3-6 et 14-15 (1910). Londres.

Rivett, A.-C.-D. et Sidgwick, N.-V. Degré d'hydratation des anhydrides des acides succinique, méthylsuccinique, itaconique, maléique, citraconique et phtalique. Soc., t. 97, p. 1677-1686 (1910). Oxford. M.

Rohland, P. Réfractions moléculaires des hydrocarbures isomères $C_{10}H_{22}$. Z. ph. Ch., t. 74, p. 382-384 (1910). Stuttgart.

Rotarski, T. Théorie moléculaire mécanique des liquides anisotropes ou des soi-disants cristaux liquides. J. pr., t. 82, p. 23-32 (1910). St-Pétersbourg.

Roush, G.-A. Essais de dureté sur des alliages de nickel et de cuivre avec le fer électrolytique. Met. Ch. Eng., t. 8, p. 522-523 (1910). Madison.

Rupe, H. Recherches sur l'influence de la constitution sur le pouvoir rotatoire des substances actives. A., t. 378, p. 121-128 (1910). Bâle.

Scheel, K., et Heuse, W. Sur le volume des ménisques de mercure. W., t. 33, p. 291-295 (1910). Charlottenbourg.

Schwers, F. Nouvelles contributions à l'étude des solutions. Rapports entre la densité et l'indice de réfraction dans les mélanges binaires. Bl., t. 7, p. 875-882 (1910). Liège.

Sieverts, A. et Krumbhaar, W. Sur les propriétés du cuivre solide et liquide à l'égard des gaz. Z. ph. Ch., t. 74, p. 277-307 (1910). Leipzig.

Smedley, I. Influence relative de la chaîne cétonique et éthénoïde sur la réfraction. Soc., t. 97, p. 1475-1484 (1910). Manchester.

Smedley, I. La constitution des β dicétones. Soc., t. 97, p. 1484-1494 (1910). Manchester.

Smith, A. et Menzies, A.-W.-C. Etudes sur la tension de vapeur. Méthode de détermination du point d'ébullition sous des conditions constantes et même de petites quantités de liquides et de solides non fusibles. Am. Soc., t. 32, p. 897-905 (1910). Chicago.

Smith, A. et Menzies A.-W.-C. Une erreur thermométrique commune dans la détermination du point d'ébullition sous pression réduite. Am. Soc., t. 32, p. 905-907 (1910). Chicago.

Smith, A. et Menzies, A.-W.-C. Etudes sur la tension de vapeur. Méthode simple dynamique applicable aux solides et aux liquides, pour la détermination des tensions de vapeur et aussi du point d'ébullition à des pressions étalons. Am. Soc., t. 32, p. 907-914 (1910). Chicago.

Streintz, F. Sur un rapport simple entre la grandeur atomique des métaux et le coefficient de température de résistance. W., t. 33, p. 436-440 (1910). Graz.

Strong, W.-W. Constitution chimique et absorption de la lumière. Revue. Am., t. 44, p. 85-107 (1910). P.

Suchodski, W. Sur la compressibilité des liquides. Z. ph. Ch., t. 74, p. 257-276 (1910). St-Pétersbourg.

Svedberg, T. et Pihlbad, N. Sur une nouvelle preuve de l'existence des molécules. Z. ph. Ch., t. 74, p. 513-536 (1910). Upsal.

Thomson, D. Contribution à l'étude de la tanacétone (β thuyone) et de quelques-uns de ses dérivés. Soc., t. 97, p. 1502-1516 (1910). Glasgow.

Tippett, J.-M. Solubilité de l'or quand il est écrasé entre des surfaces de fer Met. ch. Eng., t. 8, p. 519-520 (1910). Coloradosprings.

Traube, S. Etude théorique sur la tension d'attraction et la pression osmotique. J. Ch. phys., t. 8, p. 515-537 (1910). Berlin.

Tschugaeff, L. et Ogorodnikoff, A. Sur les dispersions rotatoires anormales. Z. ph. Ch., t. 74, p. 503-512 (1910).

Digitized by Google

Tyrer, D. Relations entre les propriétés physiques des liquides au point d'ébullition. Ph. Mag., t. 20, p. 522-533 (1910). Manchester. T. M.

Urbain, G. Lutecium et neo-ytterbium ou cassiopeium et aldebaranium. Ch. N., t. 102, p. 87-89 (1910).

Vavon, G. Sur le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de pinène. C. R., t. 150, p. 1428-1430 (1910).

Veimarn, P. Influence du degré de dispersion d'un corps solide cristallin sur sa température de fusion. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 647-653 (1910).

Veimarn, P. Condition de cristallisation de l'agar-agar et de la gélatine. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 653-658 (1910).

Vignon, L. Sur l'adsorption de certaines matières colorantes. C. R., t. 151, p. 72-74 (1910).

Vignon, L. Phénomènes de transport électrique dans les solutions de certaines matières colorantes. Bl., t. 7, p. 383-385 (1910).

Vresky, M. Sur la composition et tension de vapeur des solutions. J. Soc. Phys. Chim., Rus., t. 42, p. 702-714 (1910).

Washburn, Ed. La loi fondamentale pour une théorie des solutions. J. Ch. phys., t. 8, p. 538-568 (1910), et Z. ph. Ch., t. 74, p. 537-561 (1910). Urbana. M.

Wood, J.-K. et Scott, J.-D. Courbe du point de congélation pour des mélanges de camphre et de phénol. Soc., t. 97, p. 1573-1578 (1910). Dundee. M.

Voir aussi dans Electrochimie : Bray et Mac Kay ; dans Thermochimie : Auwers et Roth ; dans Radiochimie : Debierne.

II. Electrochimie.

Ageno, F. et Donini, G. Sur la vitesse d'oxydation électrolytique de quelques acides organiques. G., t. 40 (I), p. 21-31 (1910). Pise.

Besson, A. et Fournier, L. Action de l'hydrogène sur le chlorure de soufre et sur le chlorure de thionyle, sous l'influence de l'effluve électrique. C. R., t. 150, p. 1752-1754 (1910).

Borchers, W. Les processus dans la métallurgie du cuivre et leur simplification par la fusion par voie électrothermique. Met., t. 7, p. 435-440 (1910). Aix-la-Chapelle.

Brand, K. et Ramsbottem, J. Sur la transformation électrochimique des manganates en permanganates. J. pr., t. 82, p. 336-396 (1910). Giessen.

Bray, W.-C. et Mac Kay, G.-M.-J. Conductibilité et ionisation du triiodure de potassium et équilibre entre l'iode, l'iodure et les polyiodures en solution aqueuse. Am. Soc., t. 32, p. 914-932 (1910). Boston. M. S.

Breckenridge, J.-M. Potentiels électrochimiques et conductibilité électrique des alliages d'aluminium-calcium. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17, p. 367-375 (1910).

Caughey, W.-J. et Patten, H.-E. Dépôt électrolytique du platine. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17, p. 275-285 (1910). Washington.

Commanducci, E. Influences des décharges électriques obscures sur quelques mélanges de gaz et de vapeurs. G., t. (I) 40, p. 600-602 (1910).

Coppadoro, A. Sur l'utilisation du chlore électrolytique à la production simultanée de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique. G., t. 39 (II), p. 614-642 (1909). Milan et Ravenne.

Davis, R.-O.-E. Action de l'humidité et des solutions sur la conductibilité électrique des sols. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17, p. 391-403 (1910). Washington.

Doelter, C. La conductibilité électrique dans les cristaux aux températures élevées. Z. an. Ch., t. 67, p. 387-397 (1910). Vienne.

Digitized by Google

Duclaux, J. Les colloïdes considérés comme électrolytes. Z. Koll., t. 7, p. 78-81 (1910).

Fichter, F. et Probst, H. Mesures de conductibilité des isomères de structure des acides bibasiques non saturés. A., t. 372, p. 69-80 (1910). Bâle.

Fischer, F. et Thiele, K. Sur le coulombmètre à plomb. Z. an. Ch., t. 67, p. 302-316 (1910). Berlin.

Fischer, F., Thiele, K. et Maxted, E. Sur le coulombmètre à plomb. Z. an. Ch., t. 67, p. 339-366 (1910). Berlin.

Garrett, A.-E. Electrification positive due à l'échauffement du phosphate d'aluminium. Ph. Mag., t. 20, p. 573-591 (1910). Londres.

Hering, C. Lois empiriques pour les électrodes des fours. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17, p. 171-222 (1910).

Hevesy, G. von. Préparation du rubidium par voie électrolytique. Z. an Ch., t. 67, p. 242-247 (1910). Zurich.

Hevesy, G. von et Lorenz, R. Le phénomène électrocapillaire dans les sels fondus. Z. ph. Ch., t. 74, p. 443-465 (1910). Zurich.

Kabackjian, D.-H. Formation de l'ozone par décharge silencieuse. Ph. Rev., t. 31, p. 122-134 (1910). Univ. de Pensylvanie.

Kernbaum, M. Décomposition de la vapeur d'eau par l'aigrette. C. R., t. 151, p. 319-320 (1910).

Kuessner, H. Sur la façon dont se comportent le molybdène, le manganèse, le chrome et le tantale à l'anode. Z. El. ch., t. 16, p. 754-772 (1910). Leipzig.

Lewis, G.-N. La théorie de la détermination des nombres de transport par la méthode des limites mouvantes. Am. Soc., t. 32, p. 862-869 (1910). Boston.

Mathers, F.-C. Précipitation électrolytique du plomb dans des bains de perchlorate. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17, p. 261-273 (1910). Univ. d'Indiana.

Oliveri-Mandala, E. Conductivités électriques de quelques acides. G , t. 40 (I), p. 102-107 (1910). Palerme.

Ordway, D.-L. Quelques caractéristiques de la pile sèche moderne. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17, p. 341-366 (1910).

Patten, H.-E. et Caughey, W.-J.-M. Sur la réduction électrolytique de l'acide nitrique. Tr. Am. El. ch., Soc. t. 17, p. 377-390 (1910). Washington.

Pelabon, H. Sur les piles à antimoine et séléniures d'antimoine. C. R., t. 151, p. 641-643 (1910). P.

Richards, J.-W. Ce qu'accomplit l'électrochimie. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17, p. 75-94 (1910).

Richardson, H.-K. et Patterson, R.-L. La pile de Townsend sous diverses densités de courant. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17, p. 311-326 (1910).

Rowlands, T. Progrès des fours à induction. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17, p. 103-130 (1910).

Sachanov, A. Conductibilité électrique des solutions dans l'aniline, la méthyl- et la diméthylaniline. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 683-691 (1910).

Sloan, W.-H. Sur la conductibilité de quelques solutions aqueuses concentrées à zéro. Am. Soc., t. 32, p. 946-949 (1910). Stanford.

Streintz, F. Migration des ions dans le voltamètre à eau. Z. El. ch., t. 16, p. 744-747 (1910). Graz.

Streintz, F. Dégagement gazeux et capacité de l'accumulateur au plomb. Z. El. ch., t. 16, p. 747-754 (1910). Graz.

Thompson, M. de K. et Hamilton, E.-R. Conductibilité et électrolyse des solutions de chlorure cuivreux. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17. p. 287-293 (1910).

Tucker, S.-A. et Jouard, F.-L. Préparation électrolytique du magnésium. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 17, p. 249-260 (1910). Colombia Univ.

Digitized by Google

Tucker, S.-A. et Schramm, E. Comparaison des méthodes de précipitation électrolytique du fer. Ch. N., t. 102, p. 16-17 (1910).

Whiting, J. La pile électrolytique de Whiting. Tr. Am. El. ch. Soc. t. 17, p. 327-340 (1910).

Voir aussi dans Stœchiométrie : Bray, Fink, Kremann et Brassert; dans Photochimie : Allen ; dans Mécanique chimique : Naumann.

III. Thermochimie.

Auwers, K. et Roth, W. Relations entre la constitution et la chaleur de combustion des combinaisons non saturées. A., t. 373, p. 229-248 (1910). Greifswald. S.

Auwers, K., Roth A. et Eisenlohr, F. Chaleurs de combustion des terpènes et des styrolènes. A., t. 373, p. 267-290 (1910). Greifswald.

Dœrnickel, F. Observations calorimétriques dans la précipitation réciproque des solutions colloïdales de fer et d'argent. Z. an Ch., t. 67, p. 161-166 (1910). Göttingue.

Forcrand, M. de. Chaleur de formation du peroxyde de cæsium. C. R., t. 150, p. 1399-1402 (1910).

Jorissen, W. Sur la chaleur d'hydratation. Z. ph. Ch., t. 74, p. 308-324 (1910). Leyde.

Leroux, H. Sur la chaleur de combustion de quelques dérivés hydronaphtaléniques. C. R., t. 151, p. 384-386 (1910).

Louguinine, W. Description d'un nouvel appareil pour la détermination des chaleurs spécifiques à diverses températures. Arch. Gen., t. 30, p. 29-41 (1910).

Michael, A. Esquisse d'une théorie de chimie organique basée sur la loi d'entropie. Am. Soc., t. 32, p. 990-1007 (1910). Newton Centre, Mass.

Mixter, W.-G. Chaleur de formation des oxydes de cobalt et de nickel et sixième article sur la chaleur de combinaison des oxydes acides avec l'oxyde de sodium. Am. J. Sc., t. 30, p. 193-201 (1910). Yale Univ.

Roesler, H.-A. Frottement dans la bombe calorimétrique. Am., t. 44, p. 80-84 (1910).

Roth, W. Etalonnage du calorimètre à combustion. A., t. 373, p. 249-266 (1910). Greifswald.

Voir aussi dans Stœchiométrie : Tyrer.

IV. Radiochimie.

Blanquies, L. Sur les constituants de la radioactivité induite de l'actinium. C. R., t. 151, p. 57-59 (1910).

Bragg, W.-H. Conséquences de l'hypothèse corpusculaire des rayons γ et X et place des rayons β. Ph. Mag., t. 20, p. 385-416 (1910). Leeds.

Broglie, M. de. Electrisation de l'air par la flamme d'oxyde de carbone et par les rayons du radium ; comparaison des mobilités des ions présents. C. R., t. 150, p. 1425-1427 (1910).

Brown, J.-N. Degré d'émission des particules α de l'uranium et de ses produits. Pr. R. Soc., (A), t. 84, p. 151-154 (1910).

Crowther, J.-A. Sur la dispersion des rayons β homogènes et le nombre d'électrons dans l'atome. Pr. R. Soc., t. 84, p. 226-247 (1910). Cambridge.

Curie, Mme et Debierne, A. Sur le radium métallique. C. R., t. 151, p. 523-528 (1910).

Digitized by Google

Debierne, A. Sur le poids atomique de l'émanation du radium. C. R., t. 150, p. 1740-1743 (1910). S.

Doelter, C. Contribution à la radioactivité des minéraux. M., t. 31, p. 319-328 (1910). Vienne.

Duane, W. Sur le dégagement de chaleur dans un mélange de radium et d'un sel phosphorescent. C. R., t. 151, p. 379-381 (1910).

Duane, W. Sur l'énergie des rayons du radium. C. R., t. 151, p. 471-473 (1910).

Duane, W. et Laborde, A. Sur les mesures quantitatives de l'émanation du radium. C. R., t. 150, p. 1421-1423 (1910).

Geiger, H. et Rutherford, E. Nombre de particules α émises par l'uranium et le thorium et par les minerais d'urane. Ph. Mag., t. 20, p. 691-698 (1910). Manchester.

Gray, J.-A. Distribution de la vitesse dans les rayons β d'une substance radioactive. Pr. R. Soc. (A), t. 84, p. 136-141 (1910).

Henriot, E. Sur les rayons du potassium. C. R., t. 150, p. 1750-1752 (1910).

Kolowrat, L. Sur les rayons β du radium à son minimum d'activité. C. R., t. 151, p. 525-527 (1910).

Lloyd, S.-J. L'estimation du radium. Ch. N., t. 101, p. 291-293 (1910).

Ramsay, W. et Gray, R. La densité de l'émanation du radium. C. R., t. 151, p. 126-128 (1910).

Reboul, G. Réaction chimique et ionisation. C. R., t. 151, p. 311-312 (1910).

Rutherford, E. et Geiger, H. Variations probables dans la distribution des particules α. Ph. Mag., t. 20, p. 698-707 (1910).

Satterly, J. Quelques expériences sur l'absorption de l'émanation du radium par le charbon de noix de coco. Ph. Mag., t. 20, p. 778-788 (1910). Cambridge.

Schweitzer, A. Sur la radioactivité des sources minérales de la Suisse. Arch. Gen., t. 30, p. 46-66 (1910).

Soddy, F. Relation entre uranium et radium. Ph. Mag., t. 20, p. 340-342 (1910). Glasgow.

Soddy, F. Rayons et produits de l'uranium X. Ph. Mag, t. 20, p. 342-345 (1910). Glasgow.

Soddy, F. et Pirret, R. Rapport entre l'uranium et le radium dans les minéraux. Ph. Mag., t. 20, p. 345-349 (1910). Glasgow

Strutt, R.-J. L'accumulation de l'hélium dans les temps géologiques. Pr. R. Soc., t. 84, p. 194-196 (1910).

Wertenstein, L. Sur les projections radioactives. C. R., t. 151, p. 469-471 (1910).

Wilson, W. Diminution de la vitesse des particules β en passant à travers la matière. Pr. R. Soc., (A), t. 84, p. 141-150 (1910).

Voir aussi dans Stœchiométrie: Rankine.

V. Photochimie.

Allen, H.-S. Fatigue photoélectrique des métaux. Ph. Mag., t. 20, p. 564-573 (1910). Londres. E.

Bahr, E. von. Décomposition de l'ozone par la lumière ultraviolette. W., t. 33, p. 598-606 (1910). Upsal.

Bamberger, E et Helger, F. Photochimie des benzaldéhydes o-nitrées. A., t. 371, p. 319-366 (1910). Zurich.

Becquerel, H., Becquerel, J. et Kamerlingh Onnes, H. Phosphorescences des sels d'uranyle aux très basses températures. A. ch., t. 20, p. 145-166 (1910). Paris et Leyde.

Digitized by Google

Berthelot, D. et Gaudechon, H. Synthèse photochimique des hydrates de carbone aux dépens des éléments de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau en l'absence de chlorophylle; synthèses photochimiques des composés quaternaires. C. R., t. 150, p. 1690-1693 (1910).

Berthelot, D. et Gaudechon, H. Effets oxydants des rayons ultra-violets sur les corps gazeux. Peroxydation des composés oxygénés de l'azote et du soufre. C. R., t. 150, p. 1517-1520 (1910).

Berthelot, H. et Gaudechon, H. Sur le mécanisme des réactions photochimiques et de la formation des principes végétaux; décomposition des solutions sucrées. C. R., t. 151, p. 395-397 (1910).

Berthelot, D. et Gaudechon, H. Décomposition photochimique des alcools, des aldéhydes, des acides et des cétones. C. R., t. 151, p. 478-480 (1910).

Bierry, H., Henri, V. et Ranc, A. Action des rayons ultra-violets sur certains hydrates de carbone. C. R., t. 151, p. 316-318 (1910).

Brunninghaus, L. Recherches sur la phosphorescence. A. ch., t. 20, p. 519-545 (1910).

Delépine, M. Nouveaux cas d'oxydabilité spontanée avec phosphorescence. C. R., t. 150, p. 1607-1608 (1910).

Gerner, D. Sur un moyen de restituer aux sulfures alcalino-terreux leurs propriétés phosphorescentes. A. ch., t. 20, p. 166-173 (1910).

Graziani, F. Influence des halogènes sur la phototropie dans les hydrazones. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 190-193 (1910). Bologne.

Jones, H.-C. Points acquis dans les 12 dernières années en faveur de l'existence des solvates en solution. Z. ph. Ch., t. 74, p. 325-381 (1910). Hopkins Univ.

Lüppo-Cramer. Chimie colloïdale et photographie. Z. Koll., t. 7, p. 99-103 (1910). Francfort-sur-Mein.

Mascarelli, L. et Russi, G. Action de la lumière sur l'aldéhyde p-toluique en présence de l'iode. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 239-242 (1910). Bologne.

Ostromyslenski, J. Sur la nature de la triboluminescence. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 591-605 (1910).

Padoa, M. et Graziani, F. Relations entre la constitution et la phototropie. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 193-196 (1910). Bologne.

Paterno, E. et Chieffi, G. Synthèses en chimie organique par le moyen de la lumière. g., t. 39 (II), p. 415-436 (1909). Rome.

Schaum, K. La photochimie comme branche d'instruction. Z. ang., t. 23, p. 1297-1299 (1910).

Tian, A. Sur l'action des rayons ultraviolets sur la gélatine. C. R., t. 151, p. 219-220 (1910).

Voir aussi dans Stœchiométrie: Strong; dans Electrochimie: Pelabon.

VI. Mécanique chimique.

Angeli, A. Sur quelques analogies entre les dérivés de l'oxygène et ceux de l'azote. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 29-36 et p. 94-101 (1910).

Armstrong, H.-E. et Eyre, J.-V. Etudes sur les opérations en solutions. XI. Le déplacement des sels dans une solution par différents précipitants. Pr. R. Soc., (A), t. 84, p. 123-136 (1910).

Bach, A. Contribution à la théorie des oxydases. Arch. Gen., t. 30, p. 152-164 (1910). Genève.

Balareff, D. Sur les transformations des acides ortho-, pyro- et métaphosphoriques. Z. an. Ch., t. 67, p. 234-241 (1910). Roustschouk.

Digitized by Google

Baraduc-Muller, L. Siliciures métalliques. Action du carbure de silicium sur quelques oxydes métalliques. Rev. Mét., t. 7, p. 657-834 (1910).

Baume, G. et Perrot, L. Courbes de fusibilité des mélanges gazeux : combinaisons de l'oxyde de méthyle et de l'alcool méthylique avec le gaz ammoniac. C. R., t. 151, p. 528-530 (1910).

Bornemann, K. Les alliages binaires. Met., t. 7, p. 572-579 (1910). Aix-la-Chapelle.

Bornemann, K. Les alliages binaires métalliques. Met., t. 7, p. 603-607 (1910). Aix-la-Chapelle.

Briner, E. et Wroczynski, A. Action de la température et de la pression sur le cyanogène. C. R., t. 151, p. 314-316 (1910). Genève.

Bruni, G. et Meneghini, D. Formation et décomposition des cristaux mixtes de nitrates et nitrites alcalins. G., t. 40, (I), p. 682-688 (1910). Padoue.

Bruner, L. et Zawadski, J. Sur les équilibres dans la précipitation des métaux par l'hydrogène sulfuré. Z. an. Ch., t. 67, p. 454-455 (1910). Cracovie.

Chamberlain, C.-W. Rayon d'attraction moléculaire. Ph. Rev., t. 31, p. 170-182 (1910). Columbia Univ.

Charpy, G. et Bonnerot, S. Sur la réduction de l'oxyde de fer par le carbone solide. C. R., t. 151, p. 644-645 (1910).

Chauvenet, E. Sur les combinaisons du chlorure de thorium avec l'ammoniac. C. R., t. 151, p. 387-389 (1910).

Clausmann, P. Action de l'ozone sur l'oxyde de carbone. Bl., t. 7, p. 827-830 (1910).

Dakin, H.-D. Racémisation catalytique des dérivés optiquement actifs de l'hydantoïne et des substances voisines comme résultat d'un changement tautomère. Am., t. 44, p. 48-60 (1910). New-York.

Ducelliez. F. Nouvelle étude sur les alliages de cobalt et de cuivre. Bl., t. 7, p. 196-199 (1910).

Ducelliez, F. Alliages de cobalt et de bismuth. Bl., t. 7, p. 199-201 (1910).

Ducelliez, F. Antimoniures de cobalt. Bl. t. 7, p. 201-202 (1910).

Ducelliez, F. Cobalt et étain, Bl., t. 7, p. 205-206 (1910).

Ducelliez, F. Contribution à l'étude des alliages de cobalt et d'argent. Bl., t. 7, p. 506-511 (1910).

Flaschner, O. et Rankin, J. Les courbes de fusion et de saturation des systèmes binaires. Acides benzoïques substitués et eau. M., t. 31, p. 23-50 (1910). Londres et Prague.

Gautier, A. Action de la chaleur sur l'oxyde de carbone. Bl., t. 7, p. 761-764 (1910).

Gautier, A. Réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène au rouge. Formation d'eau et de méthane. Bl., t. 7, p. 765-768 (1910).

Gautier, A. et Clausmann, P. Action du fer et de ses oxydes, au rouge, sur l'oxyde de carbone. C. R., t. 151, p. 16-22 (1910).

Gautier, A. et Clausmann P. Action des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène ou d'acide carbonique et d'hydrogène sur les oxydes de fer. C. R., t. 151, p. 355-359 (1910).

Gautier, A. et Clausmann, P. Action du fer, ou du fer et de l'hydrogène, sur l'oxyde de carbone pur. Origine des carbures et hydrocarbures géologiques. Bl., t. 7, p. 882-889 (1910).

Gay, L. Equilibre osmotique de deux phases fluides. C. R., t. 151, p. 612-614 (1910).

Gruener, H. Nitrate d'argent formé par l'action de l'acide nitrique sur le sulfure d'argent. Am. Soc., t. 32, p. 1030-1032 (1910). Cleveland.

Digitized by Google

Guertler, W. Le météorite fer-nickel est-il le résultat d'une modification stable ou métastable. Z. ph. Ch., t. 74, p. 428-442 (1910). Berlin.

Herz, W. La réaction entre le sulfate de strontium et le carbonate de soude. Z. an. Ch., t. 68, p. 69-72 (1910). Breslau.

Hilpert, S. et Colver-Glauert, E. L'acide sulfureux comme réactif d'attaque pour les études métallographiques. Z. an. Ch., t. 68, p. 63-68 (1910). Berlin.

Hilpert, S. et Nacken, R. Sur la cristallisation des silicates de plomb fondu. B., t. 43, p. 2565-2573 (1910). Berlin.

Hirschkind, W. Action réversible de l'oxygène sur le chlorure de magnésium. Z. an. Ch., t. 67, p. 113-148 (1910). Carlsruhe.

Hudson, C.-S. et Paine, H.-S. L'inversion du sucre de canne par l'invertase. Destruction de l'invertase par des acides, des alcalis et l'eau chaude. Am. Soc., t. 32, p. 985-989 (1910). Washington.

Jänecke, E. Isomorphie des mélanges ternaires Mét., t. 7, p. 510-523 (1910).

Johnston, J. Dissociation thermique du carbonate de calcium. Am. Soc., t. 32, p. 938-946 (1910). Washington.

Kendall, E.-C., et Sherman, H.-C. Etudes sur les amylases. Etude de l'action de l'amylase pancréatique. Am. Soc., t. 32, p. 1087-1105 (1910). Columbia Univ.

Lieschnig, T. Influence du soufre sur le système fer-carbone. Mét., t. 7, p. 565-571 (1910).

Massing, G. et Tammann, G. Sur les propriétés du lithium à l'égard du sodium, du potassium, de l'étain, du cadmium et du magnésium. Z., an. Ch, t. 67, p. 183-199 (1910). Göttingue.

Matignon, C. Statique chimique des réactions contenant un gaz et des solides. Z. El. ch., t. 16, p. 741-744 (1910). Paris.

Mc Kenzie, A. et Wren, H. Expériences sur l'inversion de Walden, V. Interconversion des acides α hydroxy β phénylpropioniques optiquement actifs. Soc., t. 97, p. 1355-1359 (1910). Londres. S.

Mills, J.-E. Discussion sur un article de M. Patterson sur « la nature électrique probable de l'énergie chimique ». Ch. N., t. 102, p. 77-79 (1910). Camden.

Mills, J.-E. Attraction moléculaire. Ph. Mag., t. 20, p. 629-635 (1910). Camden.

Naumann, R. Sur l'hydrolyse du cyanogène. Z. El. ch., t. 16, p. 772-778 (1910). Berlin. E.

Noyes, A.-A. Application quantitative de la théorie des indicateurs à l'analyse volumétrique. Am. Soc., t. 32, p. 815-861 (1910). Boston. S.

Koppel, J. Chaleurs d'hydratation et tensions de vapeur des hydrates de sulfate de thorium. Z. an. Ch., t. 67, p. 293-301 (1910). Berlin.

Kremann, R. Sur la vitesse de décomposition de l'éthylsulfate de baryum à différentes températures dans les solutions acides et alcalines. M., t. 31, p. 165-176 (1910). Graz.

Kremann, R. Contributions à la théorie de la formation de l'éthylène. M., t. 31, p. 211-220 (1910). Graz.

Kremann, R. Dynamique de la réaction entre l'alcool et l'acide sulfurique. M., t. 31, p. 245-274 (1910). Graz.

Kremann, R. Contributions à la connaissance des systèmes quaternaires et quinternaires. Le système alcool, éther, eau, acide sulfurique, acide éthylsulfurique à 0°. M., t. 31, p. 275-284 (1910). Graz.

Kremann, R. et Hofmeier, F. Sur l'équilibre en solution entre le phénanthrène et le 2-4 dinitrophenol. M., t. 31, p. 201-202 (1910). Graz.

Kremann, R., Kerschbaum, F. et Pilch, F. Sur les variations d'énergie des systèmes binaires. M., t. 31, p. 203-209 (1910). Graz.

Levy, D.-M. Constitution des fontes et des aciers au carbone au point de vue pratique. Mét. ch. Eng., t. 8, p. 531-536 (1910). Birmingham.

Digitized by Google

Lewis, W.-C. M.-C. Sur la nature de la couche de transition entre deux phases adjacentes. Ph. Mag., t. 20, p. 502-511 (1910). Londres.

Noyes, W.-A. Réarrangements moléculaires dans la série du camphre. V. Mécanisme des réactions dans lesquelles se forment le laurolène. Am. Soc., t. 32, p. 1068-1070 (1910). Urbana.

Noyes, W.-A. et Derick, C.-G. Réarrangements moléculaires dans la série du camphre. III. Produits d'oxydation du l- et du d-laurolène. Am. Soc., t. 32, p. 1061-1064 (1910). Urbana.

Noyes, W.-A. et Kyriakides, L.-P. Synthèse des acides $\alpha\alpha'$ diméthyladipiques et séparation de l'acide racémique en ses isomères optiques. Am. Soc., t. 32, p. 1057-1061 (1910). Urbana.

Noyes, W.-A. et Kyriakides, L.-P. Réarrangements moléculaires dans la série du camphre. IV. Synthèse du laurolène. Am. Soc., t. 32, p. 1064-1068 (1910). Urbana.

Oliveri-Mandala, E. Vitesse de la réaction $CuSO_4$, KI. G., t. 40, (I), p. 107-112 (1910). Palerme.

Parraviano, N. et Viviani, E. Recherches sur les allinges ternaires de cuivre, d'antimoine et de bismuth. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 69-75 (1910).

Pellini, G. Cristaux mixtes de soufre et de tellure. G., t. 40 (I), p. 380-391 (1910). Padoue.

Perkin, W.-H. et Wallach, O. Δ^3—*p*— Menthénol (8) et $\Delta^3 : 8(9)$—*p*— Menthadiène. Soc., t. 97, p. 1427-1438 (1910). Manchester et Göttingue.

Piutti, A. et Calcagni, G. Vitesse d'addition du brome aux acides itaconique, citraconique et mésaconique. G., t. 40, (I), p. 577-585 (1910).

Poma, G. Sur les complexes du cuivre. G., t. 40 (I), p. 193-204 (1910). Parme.

Quartaroli, A. Sur l'énergie des éléments. Essai d'une théorie énergétique de l'isomérie. G., t. 40 (I), p. 325-380 (1910).

Reid, E.-E. Equilibre entre le benzoate d'ammonium, la benzamide et l'eau. Am., t. 44, p. 76-80 (1910). Baltimore.

Ruer, R. Sur la dissociation d'une combinaison en équilibre. Arch. Teyl., t. 32, p. 1-3 (1910).

Sabatier, P. et Mailhe, A. Préparation catalytique des oxydes mixtes des alcools et des phénols. C. R., t. 151, p. 359-361 (1910).

Sabatier, P. et Mailhe, A. Préparation catalytique des oxydes phénoliques et des oxydes diphényliques. C. R., t. 151, p. 492-494 (1910).

Senderens, J. Préparation catalytique des cétones. Bl., t. 7, p. 645-655 (1910).

Senderens, J. Réactions catalytiques par voie humide fondées sur l'emploi du sulfate d'alumine. C. R., t. 151, p. 392-395 (1910).

Sherman, H.-C., Kendall, E.-C et Clark, E.-D. Etudes sur les amylases. Examen des méthodes pour la détermination du pouvoir diastatique. Am. Soc., t. 32, p. 1073-1086 (1910).

Skrabal, A. Sur la décomposition spontanée des permanganates et de l'acide permanganique. Z. an. Ch., t. 68, p. 48-51 (1910). Vienne.

Spring, W. Sur une modification lente de la constitution des solutions de certains sels. Arch. Gen., t. 30, p. 145-156 (1910). Liège.

Sutherland, W. Vibration mécanique des atomes. Ph. Mag., t. 20, p. 657-663 (1910).

Tamm, O. Sur les combinaisons complexes du manganèse avec les acides oxygénés. Z. ph. Ch., t. 74, p. 496-502 (1910). Stockholm.

Tassilly, E. et Seraide, J. Essai de transformation des vapeurs nitreuses en sels azotés calciques en employant comme intermédiaires les éthers nitreux et nitrique. Bl., t. 7, p. 623-629 (1910).

Tsakalotos, D. Combinaisons mixtes entre sels et anhydrides des acides gras. Bl., t. 7, p. 461-464 (1910). Athènes.

Digitized by Google

Urasow, G. et Vogel, R. Sur le diagramme d'état des alliages d'or et de magnésium. Z. an. Ch., t. 67, p. 442-448 (1910). St-Pétersbourg et Göttingue.

Veimarn, P. Sur un moyen simple de mesurer l'affinité entre le dissolvant et le corps dissous. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 646-647 (1910).

Vigouroux, E. Contribution à l'étude du système Nickel-Cuivre. Bl., t. 7, p. 191-197 (1910).

Vigouroux, E. Contribution à l'étude des alliages de nickel et d'argent. Bl., t. 7, p. 621-622 (1910).

Vournasos, A. Synthèse de l'hydrogène arsénié à partir de ses éléments. B., t. 43, p. 2264-2272 (1910). Athènes.

Vournasos, A. Synthèse directe des combinaisons volatiles de l'hydrogène. B., t. 43, p. 2272-2274 (1910). Athènes.

Washburn, W. Un système simple de Chimie thermodynamique, basé sur une modification de la méthode de Carnot. Z. ph. Ch., t. 74, p. 385-427 (1910). Urbana.

Weyl, F. Sur la cémentation dans le vide au moyen du carbone pur. Mét., t. 7, p. 440-456 (1910). Aix-la-Chapelle.

Widman, R. Contributions à la connaissance des combinaisons ammoniacales du bromure mercurique. Z. an. Ch., t. 68, p. 1-25 (1910). Upsal.

Wroczynski, A. Résumé des travaux concernant les courbes des points de fusion des mélanges binaires dont un composant au moins est un corps organique. Revue. J. Ch. phys., t. 8, p. 569-594 (1910). Genève.

Voir aussi dans Stœchiométrie : Bray, Homphray, James et Pratt, Kremann, et Brassert, Meldrum et Turner, Rivett et Sidgwick, Tyrer, Washburn, Wood et Scott ; dans Electrochimie : Bray et Mac Kay.

E. Briner et Th. Renard.

Digitized by Google

SUR LA POSITION DE LA THEORIE DES SOLVATES

PAR M.

HARRY C. JONES

Trente et unième communication [1].

Les études qui ont conduit à l'établissement de la théorie des solvates pour les solutions ont été effectuées surtout à l'aide de subventions de la « Carnegie Institution », de Washington.

La démonstration, donnée dans ce laboratoire, de la théorie des solvates, est le résultat de plus de douze ans de recherches; elle a été récemment exposée et discutée sommairement [2]. On peut maintenant admettre comme un fait scientifique établi que les ions et certaines molécules se combinent plus ou moins avec le dissolvant, tant la preuve en a été donnée d'une façon nette et convaincante.

Mais on soulève ainsi un certain nombre de questions :

Quelle est la position de la théorie des solvates vis-à-vis de la théorie électrolytique de la dissociation ?

La théorie des solvates peut-elle nous servir à expliquer certaines divergences apparentes de la théorie de la dissociation électrolytique ?

La théorie des solvates peut-elle nous servir à expliquer cer-

[1] Mémoire reçu le 25 septembre 1910, traduit en français sur le manuscrit anglais par M. L. Friderich. *(Réd.)*.

[2] Zeitschr. phys. Chem., 1910.

Digitized by Google

tains faits de la chimie en général et de la chimie physique en particulier ?

La nature des solutions est-elle très importante, non seulement pour la chimie, mais aussi pour la science en général ?

La théorie des solvates et la théorie de la dissociation électrolytique.

Lorsque Arrhenius a proposé la théorie de la dissociation électrolytique, il ne s'est pas inquiété des conditions dans lesquelles se trouvaient les ions en solutions, si ce n'est qu'ils y existaient indépendamment les uns des autres. La théorie dit simplement que les liaisons des molécules des acides, des bases et des sels, en présence d'un agent dissociant tel que l'eau, sont rompues en proportion plus ou moins forte et que ces molécules sont ainsi transformées en particules chargées d'électricité que l'on nomme ions ; les cations, ou particules chargées positivement sont équivalents électriquement aux anions ou particules chargées négativement.

Les cations sont ordinairement des atomes métalliques entraînant une ou plusieurs unités d'électricité positive ; ils peuvent cependant être plus complexes, comme c'est le cas pour l'ammonium et ses substitués. Les anions sont généralement complexes et constitués par un plus ou moins grand nombre d'atomes. Ce peut cependant être un atome isolé chargé d'électricité négative, comme c'est le cas pour les acides et les sels halogénés.

Le degré de dissociation est déterminé par la nature de l'acide, de la base ou du sel. Les bases et les acides forts sont fortement dissociés. Inversement le degré de dissociation détermine leur force. A peu près tous les sels sont des composés fortement dissociés ; il y a néanmoins quelques exceptions à cette règle, tels les sels halogènes du mercure, du cadmium et du zinc. Enfin, on

Digitized by Google

constate des différences considérables dans le degré de dissociation des divers sels au même degré de dilution.

Arrhenius et les auteurs qui ont traité ce sujet ont donné des démonstrations si nettes de la théorie de la dissociation électrolytique qu'il s'est trouvé bien peu de chimistes qui, après avoir examiné la question sérieusement, ont mis en doute la valeur générale de cette hypothèse. Et cette théorie a reçu depuis tant de confirmations expérimentales qu'elle est devenue une loi naturelle à la base de la chimie.

Arrhenius a découvert et démontré clairement l'importance des ions pour la chimie et Ostwald et ses élèves ont montré que la chimie est essentiellement la science des ions, les molécules étant, le plus souvent, incapables de réagir entre elles. Enfin, Nernst a montré que les ions sont les agents actifs dans toutes les formes des cellules primaires.

Mais, comme nous l'avons dit, la théorie de la dissociation électrolytique ne touche pas à la question des relations entre ion et dissolvant. A l'époque où cette théorie a été proposée, on ne savait pas, et probablement on ne pouvait trouver, si les ions étaient ou non combinés avec le dissolvant. La solution de ce problème était réservée à d'autres chercheurs.

J'ai discuté récemment[1] d'une façon succincte quelques-unes des preuves que les ions et certaines molécules se combinent avec un nombre plus ou moins élevé de molécules du solvant.

La quantité de solvant combinée à un ion est tout d'abord fonction de la nature de l'ion ou des ions en solution. Mais elle dépend aussi nettement de la dilution, de la solution et de la température.

Nous avons prouvé, soit dans nos dernières publications, soit dans celles issues de ce laboratoire depuis douze ans, que la faculté des ions de se combiner au dissolvant n'est pas limitée

[1] Zeits. phys. Chem., 1910.

Digitized by Google

aux solutions aqueuses mais qu'elle est une propriété des solutions en général. Les alcools, l'acétone, la glycérine, etc., se combinent avec certaines substances qu'ils dissolvent et il semble plus que probable que tous les solvants se combinent plus ou moins aux corps dissous [1].

En un mot, nous n'avons pas simplement une théorie de l'hydratation, mais une théorie plus générale de la solvation, partie essentielle d'une généralisation des faits expérimentaux présentés par toutes les solutions.

La théorie des solvates a été parfois considérée comme une rivale, sinon comme une adversaire de la théorie de la dissociation électrolytique. Or, ce n'est pas le cas. La théorie des solvates commence où finit la théorie électrolytique. La seconde nous a montré les ions formés à partir des molécules, et la première détermine la façon dont ces ions, après leur formation, se comportent vis-à-vis du solvant.

La théorie des solvates n'est qu'un complément de la dissociation électrolytique et nous devons les envisager toutes deux pour comprendre les phénomènes que nous offrent les solutions.

Utilité de la théorie des solvates pour l'explication des exceptions apparentes a la théorie de la dissociation électrolytique.

Si l'on admet la théorie des solvates concurremment avec celle de la théorie de la dissociation électrolytique, la première question qui se pose est de savoir si la première peut nous aider à expliquer les phénomènes présentés par les solutions.

Peu de temps après qu'on eût proposé la théorie de la dissociation électrolytique, on reconnut et on signala à diverses

[1] *Conductivity and Viscosity in mixed solvents*. H. C. Jones et ses collaborateurs, Carnegie Institution de Washington, Pub. N° 82.

Digitized by Google

reprises que ce n'est, après tout, que la théorie des solutions « idéales », c'est-à-dire très diluées. On vit qu'elle ne pouvait expliquer les phénomènes observés avec les solutions un peu concentrées. En fait, on ne peut le plus souvent l'appliquer quantitativement aux solutions que nous sommes accoutumés à employer au laboratoire et que nous fournit la chimie.

La cause de cette restriction n'a pas été bien comprise et on a voulu la trouver dans une analogie : on disait que les lois de Boyle et de Gay-Lussac ne s'appliquent qu'aux gaz « parfaits » et ne sont pas vraies pour les gaz à forte concentration. On en déduisait qu'il ne fallait pas attendre plus de généralité des lois appliquées aux solutions que celles appliquées aux gaz.

De bonne heure, on signala pourtant que l'on peut trouver une explication satisfaisante de la non-application des lois des gaz parfaits aux gaz concentrés et cela par les théories de Van der Waals, tandis qu'on ne trouve rien d'analogue pour les solutions.

Il est évident que ce fait devait frapper. Pour qu'elle soit vraiment de grande valeur, une théorie des solutions doit être applicable à toutes les solutions et être indépendante de la nature du corps dissous, de celle du solvant et de la concentration.

La théorie des solvates explique ces exceptions apparentes, présentées par les solutions concentrées, à la théorie de la dissociation électrolytique. Nous savons maintenant que, d'une façon générale, une fraction du dissolvant est combinée au corps dissous. Tandis que plus la solution est diluée, plus est grande la quantité de dissolvant combiné à chaque ion, plus la solution est concentrée, plus la quantité totale de dissolvant combiné à la totalité du composé dissous est, jusqu'à un certain point, considérable.

Les faits suivants montrent que la proportion de dissolvant

Digitized by Google

combiné par rapport à la quantité totale de dissolvant peut devenir très forte. Dans une solution normale de chlorure de calcium, environ les $^2/_5$ de la totalité de l'eau sont combinés au sel dissous. Dans une solution trois fois plus concentrée, les $^5/_6$ environ de la totalité de l'eau sont combinés.

Dans une solution normale de chlorure d'aluminium, les $^5/_8$ de l'eau sont à l'état de combinaison; cette proportion passe à $^5/_6$ pour une solution double normale[1].

Ce que nous supposons être une solution normale de chlorure de calcium est donc en réalité une solution plus de une fois et demie normale; ce que nous supposons être une solution 3 N. est en réalité une solution 10 N. Dans le cas du chlorure d'aluminium, la solution admise comme normale est en réalité plus de 2 N., la solution admise comme 2 N. est en réalité plus de 12 N.

Ces quelques faits, pris parmi des milliers du même genre, montrent que même des solutions peu concentrées le sont beaucoup plus que nous ne pouvons le déduire de leur mode de préparation, tandis que des solutions très concentrées le sont plusieurs fois plus que nous ne pourrions le penser sans les phénomènes de solvation.

La conclusion générale est que même les solutions diluées sont plus concentrées que si les phénomènes de solvation n'intervenaient pas et plus concentrées aussi que nous ne sommes accoutumés à les considérer d'après le poids de substance ajouté à un volume donné de solvant; car une partie du solvant entre en combinaison et ce n'est que ce qui n'est pas combiné qui joue vraiment le rôle de solvant. Sans la théorie de la solvation, on attribuerait ce rôle à la totalité du solvant.

Nous ne pouvions donc pas nous attendre à ce que les lois des gaz s'appliquent à ces solutions tant que nous n'étions pas renseignés sur leur concentration réelle. Mais, ce point établi, nous

[1] *Hydrates in aqueous solutions.* H. C. Jones et ses collaborateurs. Carnegie Institution de Washington, Publ. N° 60.

Digitized by Google

trouvons que ces lois sont applicables aux solutions et non seulement aux solutions diluées, mais aussi aux solutions concentrées.

La théorie de la dissociation électrolytique, complétée par la théorie des solvates, n'est donc pas seulement la théorie des solutions diluées ou « idéales », c'est celle des solutions en général.

UTILITÉ DE LA THÉORIE DES SOLVATES POUR L'EXPLICATION DES FAITS DE LA CHIMIE EN GÉNÉRAL ET DE LA CHIMIE PHYSIQUE EN PARTICULIER.

Le développement intégral de cette question nous conduirait à élargir par trop les limites de cette étude. Nous ne citerons donc que quelques faits. Prenons, par exemple, l'action de l'ion hydrogène dans les deux cas de la formation et de la saponification des éthers. En présence des alcools, l'ion hydrogène accélère beaucoup la vitesse de formation des éthers; en présence d'eau, il a pour effet de décomposer les éthers en alcool et acide correspondants.

Il est difficile, sinon impossible, d'interpréter ces réactions au moyen des conceptions ordinaires de la chimie, de comprendre pourquoi l'ion hydrogène est, dans un cas, incapable d'agir comme il agit dans l'autre.

Au point de vue de la théorie des solvates, l'explication est simple. Bien que pour l'ion hydrogène la solvation ne soit pas très forte, les travaux effectués dans ce laboratoire ont montré que le phénomène se produit plus ou moins pour tous les ions. En présence d'alcool, l'ion hydrogène se combine avec une certaine quantité de ce dissolvant. Le complexe formé s'unit à l'acide organique, pour former un ion alcoolé qui se décompose en donnant un éther.

D'autre part, l'ion hydrogène, en présence d'eau, se combine

Digitized by Google

à une certaine quantité de ce dissolvant. Le complexe formé s'unit à l'éther pour former un ion hydraté qui se décompose en l'acide et en alcool correspondants en mettant de nouveau en liberté l'ion hydrogène[1].

Une réaction analogue est celle de l'ion hydrogène sur les amides en présence d'eau, d'une part, et d'alcool, d'autre part. En présence d'eau, l'ion hydrogène hydraté se combine avec l'amide pour former un ion hydraté complexe qui se décompose en ammoniaque et acide. En présence d'alcool, c'est un ion complexe alcoolé qui se forme et qui se décompose en ammoniaque et éther.

Dans un mélange d'eau et d'alcool, il se formera des ions hydrogènes hydratés et des ions alcoolés donnant les deux réactions simultanément. Mais Reid a signalé que l'ion hydrogène tend plus à former des hydrates que des alcoolates en présence d'un nombre égal de molécules d'eau et d'alcool. Dans ces conditions, la première des réactions s'effectue beaucoup plus rapiment que la seconde[2].

On peut indiquer nombre d'autres réactions qui démontrent l'utilité de la théorie des solvates pour l'interprétation des réactions chimiques.

Au point de vue physico-chimique, on peut à chaque instant prendre en considération la théorie des solvates.

La vitesse de migration des ions est fonction de leur degré de solvation et la façon dont se comportent les ions, soit chimiquement, soit physiquement, dépend de cette vitesse. L'effet de la dilution et surtout de la température sur la vitesse des réactions est en relation intime avec la vitesse des ions en présence, qui, elle-même, comme nous venons de le dire, dépend de leur degré de solvation.

[1] Pour la discussion complète de ces réactions, cf. Emmet Reid, Amer. Chem. Journ., p. 41, 504.

[2] Ibid., p. 509.

Digitized by Google

Quand on détermine la concentration d'une solution donnée, la quantité de dissolvant combiné doit être prise en considération, puisque, si l'on ne connaît pas cette concentration, la résolution quantitative des problèmes chimiques est impossible.

La théorie des solvates a déversé un flot de lumière sur toute la question de la conductibilité des solutions et sur la propriété des ions de transporter l'électricité. Elle nous montre pourquoi la conductibilité des sels de lithium est plus faible que celle des sels correspondants de sodium et de potassium, bien que l'ion lithium soit plus petit et plus léger que les ions sodium et potassium. Nous savons maintenant que l'ion lithium est beaucoup plus hydraté que les ions sodium et potassium et qu'en réalité sa masse est de beaucoup supérieure à la leur.

Si nous en venons au coefficient de température de la conductivité, nous voyons que la théorie des solvates nous permet d'interpréter des faits incompréhensibles sans elle. Nous savons que les ions les plus hydratés ont les coefficients de température les plus élevés; que les ions de même hydratation ont aussi le même coefficient; que les solutions diluées ont des coefficients de température plus élevés que les solutions concentrées[1]. Et nous pourrions multiplier ces exemples, si le cadre de ce mémoire ne nous limitait.

Importance vitale de la connaissance de la nature des solutions, non seulement pour la chimie, mais aussi pour la science en général.

On sait que la chimie physique moderne a pénétré dans presque toutes les branches de la science et a fortement influé sur elles. Or la chimie physique est surtout la science des solutions. Et si cette proposition n'est pas évidente par elle-même,

[1] Jones, Amer. Chem. Journ., p. 35, 445.

Digitized by Google

il suffit de quelques mots pour en montrer l'exactitude générale. La chimie en général est en premier lieu une science des solutions dans le sens étendu de ce mot. Par solutions, il ne faut pas entendre seulement en effet dissolution seulement dans un liquide, mais aussi dans un gaz ou dans un solide, ni solution à la température ordinaire seulement, mais aussi à des températures plus élevées. Les réactions chimiques que nous réalisons en dehors des solutions sont rares. L'essence des solutions est donc absolument fondamentale pour la chimie. Cela ne s'applique pas seulement à la chimie en général, y compris la chimie organique, mais aussi à la chimie physiologique qui s'occupe presque exclusivement des solutions dans divers solvants.

Pour la physique, les solutions, sans jouer un rôle aussi prépondérant, n'en sont pas moins de grande importance. Les piles, les accumulateurs, l'électrolyse, la polarisation, la diffusion, la viscosité, la tension superficielle, tous phénomènes intéressant les physiciens, dépendent des solutions.

Pour les sciences biologiques, les dissolutions sont au moins aussi importantes que pour la chimie. Pour la physiologie, par exemple, c'est surtout elle qu'il faut envisager ; il en est de même pour la physiologie végétale et pour la morphologie animale ou végétale, surtout dans les applications expérimentales. La bactériologie est liée étroitement aux phénomènes de dissolutions, ainsi que la pharmacologie interne et externe.

Les solutions, au sens étendu du mot, sont aussi fondamentales en géologie qu'en chimie. Les roches ignées ont été des dissolutions d'une masse fondue dans une autre, les roches sédimentaires proviennent, la plupart, de solutions aqueuses. Les minéraux cristallisés proviennent de dissolutions, et les solutions de corps variés, tel que l'anhydride carbonique, agissent encore de nos jours sur le globe pour en modifier l'apparence de l'écorce.

Digitized by Google

En étudiant attentivement ces faits, on reconnaîtra que si la chimie physique est si intimement liée aux autres sciences de la nature, c'est au fait qu'elle est la science des solutions qu'elle le doit. C'est ce qui prouve l'importance d'une théorie exacte et compréhensive des solutions, non seulement pour la chimie physique, mais aussi pour les sciences en général.

Physical Chemical Laboratory,
John Hopkins University.
Septembre 1910.

Digitized by Google

SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION DANS LE SYSTÈME GAZ-FLUIDE [1]

PAR M.

TOR CARLSON.

Les recherches sur la vitesse de dissolution physique ont jusqu'à présent été faites surtout pour les systèmes solide-fluide et, dans la plupart des cas, on a pu démontrer la justesse de la supposition qu'on a faite de l'existence d'une couche adhérente, variable selon la concentration, entre les deux phases. En revanche, il semble que le système gaz-fluide a été peu étudié [2], ce qui probablement a tenu à ce que les conditions théoriques, de même que les dispositifs expérimentaux de recherche sont un peu plus compliqués.

Il est néanmoins d'un intérêt considérable en pratique de connaître de plus près les conditions qui règlent, entr'autres, la vitesse d'absorption des gaz atmosphériques dans l'eau et, dans certains cas, la vitesse de leur dégagement de l'eau. La vitesse de dissolution de l'oxygène de l'air surtout est d'une grande importance pour l'étude de la faune aquatique et les phénomènes d'oxydation biochimique, grâce auxquels l'eau se purifie. Il en est de même pour la connaissance de la vitesse relative avec laquelle se dégagent l'acide carbonique formé par ces réactions chimiques et la quantité d'oxygène dissoute dans l'eau au delà

[1] Mémoire transmis le 10 novembre 1910 par M. le prof. Sv. Arrhenius *(Réd.)*.

[2] CHR. BOHR, Wied. Ann., 68, p. 500 (1899); I, p. 244 (1900). — W. A. ROTH, Z. f. El. Ch., 16, 714 (1910).

Digitized by Google

du point de saturation, qui a parfois été observée à la suite de changements de température, etc. Ces notions peuvent être utiles pour juger de la qualité de l'eau à plusieurs points de vue.

Comme pour tous les équilibres chimiques, au cours de la dissolution dans le système gaz-fluide, la vitesse d'absorption doit être d'autant plus faible que l'on s'approche davantage de l'état d'équilibre. La vitesse avec laquelle une certaine quantité de gaz est dissoute est donc la plus grande dans un dissolvant pur ; dans une solution saturée en revanche, elle est égale à zéro. Dans ce dernier cas, on suppose qu'à chaque moment la quantité de gaz dissoute est égale à la quantité dégagée. Si S désigne la concentration du fluide saturé, x la masse de gaz dissoute dans un temps t et c la concentration de la solution, la vitesse de dissolution sera :

$$dx = k \,.\, (S - c) \,.\, dt \,,$$

où k est constant. D'autre part, $c = x/v$, si v désigne le volume de la solution ; on obtient donc, en supposant que ce dernier ne change pas :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k}{v} (S - c) \,,$$

ou en intégrant pour un intervalle $c_2 - c_1$,

$$k = \frac{v}{\Delta t} \ln \frac{(S - c_1)}{(S - c_2)} \,;$$

c_1 et c_2 sont supposés être les concentrations de deux échantillons successifs prélevés à un intervalle de temps Δt ; v est le volume constant pendant cet intervalle.

L'étude expérimentale de la vitesse dans les systèmes hétérogènes est, comme l'on sait, plus compliquée en ce que la grandeur K dépend évidemment de la surface de contact des phases contiguës et est proportionnelle à celles-ci. Mais comme en outre la couche limite est rapidement soit entièrement libre, soit satu-

Digitized by Google

rée de gaz, la partie interne de la masse liquide n'est pas modifiée, si la différence de concentration n'est pas supprimée par agitation du liquide. Ainsi, il faut prendre également en considération la vitesse avec laquelle le gaz dissous est réparti dans le liquide.

Enfin, il est à remarquer que l'équation ci-dessus, dont la forme est analogue à celle des réactions du premier ordre, bien que conséquence nécessaire de l'hypothèse de la diffusion, n'est pas nécessairement dépendante de cette dernière. Cette équation n'est, en effet, rien d'autre que l'expression de la supposition *a priori* très vraisemblable, que la vitesse de solution est proportionnelle à la différence entre la concentration actuelle et la concentration de la solution saturée.

Méthode expérimentale.

Le liquide dissolvant était contenu dans un récipient cylindrique en cuivre étamé d'environ 32 cm. de diamètre et d'environ 30 litres de capacité. Ce récipient était placé dans un thermostat contenant environ 125 litres d'eau et dont la température, pendant les expériences, pouvait être maintenue constante à 0,1° C. près. Dans le récipient on avait placé un agitateur en laiton à deux palettes, ayant la forme d'un segment semicirculaire de 10 cm. de rayon et dont les palettes formaient un angle d'environ 10°, l'une par rapport à l'autre. L'arbre de l'agitateur, dont les extrémités supérieures et inférieures tournaient dans des coussinets soigneusement ajustés, était muni d'un indicateur de vitesse et de roues motrices de grandeur variable. La force motrice était fournie par un moteur à air chaud (de 1/10 HP) et la vitesse était maintenue constante, à 1 % près, au moyen d'un régulateur actionné par l'agitateur (par l'intermédiaire de poulies à forte multiplication)

Digitized by Google

et agissant sur le débit du gaz alimentant le moteur. Le couvercle du récipient était muni de conduites d'arrivée et de sortie du gaz à absorber (cette dernière aboutissant à quelques centimètres au-dessus de la surface du liquide). A travers le couvercle passaient deux thermomètres, dont l'un plongeait dans le liquide, l'autre dans le gaz. Au moyen de quatre cloisons transversales (larges de 5 cm.), la surface libre du liquide était maintenue entièrement plane et de surface constante, quand bien même l'agitateur marchait jusqu'à 200 tours. Dans l'espace réservé au gaz, au-dessus du liquide, tournait également un agitateur vertical à deux palettes et fixé sur le même arbre que l'agitateur pour le liquide.

Le gaz provenant soit de bouteilles en acier, dont le contenu était continuellement analysé, soit d'une prise d'air en dehors du laboratoire, passait par un compteur à gaz, puis dans un tuyau de plomb long de 10 à 12 m. et enfin dans des flacons laveurs contenant de l'eau (ou un liquide alcalin) ; ceux-ci et le tuyau de plomb étaient immergés dans le thermostat. On obtient ainsi un gaz qui, déjà en pénétrant dans le récipient à dissolution, est à la température du liquide et saturé de vapeur d'eau. La diminution ou l'augmentation de la quantité de gaz dissous était déterminée en prélevant des échantillons de la solution à des intervalles de temps déterminés, au moyen d'un siphon dont une extrémité aboutissait dans le liquide à mi-hauteur et l'autre en dehors du thermostat, à environ 40 cm. en dessous du fond du vase. Le volume total du liquide était déterminé à 0,05 $^0/_0$ près. On en retranchait la quantité de liquide soutirée à chaque expérience pour les prises d'échantillon.

L'eau distillée employée était débarrassée, par ébullition dans le vide, des gaz dissous. Cette opération était faite dans un chaudron de cuivre étamé intérieurement, contenant environ 30 litres et muni d'un thermomètre, d'un robinet de vidange et d'un

Digitized by Google

tube soudé aboutissant au fond du chaudron. L'eau bouillie était refroidie rapidement à la température d'essai sans qu'on cessât d'évacuer l'air ; après quoi on renversait le chaudron et l'on faisait passer avec précaution le liquide au fond du récipient de dissolution, tandis qu'on continuait à aspirer l'air. On obtenait ainsi une eau qui ne renfermait qu'environ 0,2 cc. d'oxygène atmosphérique par litre, absorbé pour la plus grande partie pendant l'écoulement.

Détermination de l'oxygène dissous.

Pour mesurer la quantité d'oxygène dissous dans l'eau, on s'est servi du procédé indiqué par Winkler[1] ; sa simplicité et son exactitude sont supérieures à celles de toutes les autres méthodes connues pour les eaux pures. Les valeurs trouvées par Winkler[2] à des températures variables, sont à 0° C. d'environ 18,5 % et à 20° C. de près de 10 % plus élevées que celles indiquées par Bunsen[3]. Or, Winkler lui-même a démontré que ses valeurs concordent de très près avec celles obtenues par la méthode gazométrique (par ébullition de l'eau) et plus tard, Timofejew[4] (en mesurant l'absorption), Pettersson et Sonden[5] (par l'ébullition), etc., ont confirmé ses conclusions. Chlopin[6] a étudié très à fond la méthode de Winkler et trouvé qu'elle fournit, pour la détermination de l'oxygène dans l'eau distillée et dans l'eau potable, des valeurs plus élevées en moyenne de 0,1 à 0,14 % que celles obtenues par l'ébullition, ce qui prouve qu'elle se distingue par un degré élevé d'exactitude.

[1] Ber. Deutsch. Chem. Ges., XXI, p. 2843 (1888).
[2] Ber. Deutsch. Chem. Ges., XXII, p. 1772 (1889).
[3] *Gasometrische Methoden*, II, Aufl., p. 18.
[4] Z. f. Phys. Chem., 6, p. 141 (1890).
[5] Ber. Dtsch. Chem. Ges., XXII, p. 1443 (1889).
[6] Arch. f. Hyg., 27, p. 18 (1896) ; 32, p. 294 (1898).

Digitized by Google

Dans des flacons contenant environ 200 cc. de l'eau à examiner (la capacité était déterminée avec une exactitude de 0,05 %), on introduisit, près du fond d'abord 2 cm^3 de solution de soude (environ 12 N avec environ 10 % de KJ) et 2 cm^3 d'une solution de chlorure de manganèse (80 gr. $MnCl_2 . 4 H_2O$ dissous dans 100 cc. d'eau distillée). On laissait déposer le précipité qui se produit, pendant environ 20 heures, pendant lesquelles les flacons étaient maintenus sous l'eau. Ensuite, on ajoutait 5 cc. d'acide chlorique concentré[1]. Une fois le précipité entièrement dissous, on déterminait la quantité d'iode éliminé au moyen d'une solution 1/100 N d'hyposulfite ; le titre de celle-ci était déterminé avant et après chaque titration au moyen de biiodate de potassium ou d'iode sublimé. La quantité d'oxygène (A) dissous dans un litre d'eau est donnée par la formule

$$A = \frac{0,055825}{v - 4} \ (cm^3/_l)$$

où n est le nombre de cm^3. de solution d'hyposulfite 1/100 N consommés et v le volume du flacon en cm^3.

Les limites de variation des déterminations d'oxygène.

Les deux séries d'essai ci-dessous montrent les divergences de déterminations isolées. L'eau distillée, débarrassée par ébullition des gaz dissous, fut saturée à 17° C. et 758 mm. d'une part d'air privé d'acide carbonique (I) et d'autre part de gaz oxygène pur (II). On préleva sur chacune de ces deux solutions 10 échantillons et l'on détermina la teneur en oxygène comme cela est indiqué ci-dessus. Voici les résultats obtenus en $cm^3/_l$:

[1] *Loc. cit.*

Digitized by Google

I		II	
6,726	6,742	32,171	32,173
740	761	180	210
738	753	188	210
752	741	209	195
751	739	175	203
moyenne : 6,744		moyenne : 32,191	

Pour la série I, on évalue l'erreur moyenne à

$$\sqrt{\frac{\Sigma(f^2)}{n-1}} = 0{,}010$$

et pour la série II à 0,016.

Dans le cas où ce sont des quantités restreintes de liquides qu'il faut analyser, la plus grande cause d'erreurs se présente au moment même où l'on prélève l'échantillon, car pendant le remplissage du flacon, l'eau saturée d'oxygène dégage quelque peu de gaz. Après un grand nombre d'essais pour expulser l'air avec du pétrole et d'autres liquides, dont une partie après le remplissage adhère toujours aux parois du récipient et souvent est en partie attaquée par l'iode, on trouva que le remplissage direct était le mode le plus sûr, pourvu qu'on observât que l'eau devait être introduite aussi vite que possible par un tube aboutissant au fond du flacon, et que les premières portions du liquide versé devaient être rejetées. Quand le remplissage s'effectue en 15 à 20 secondes, il faut rejeter environ la moitié du volume du flacon. C'est ce qui ressort également des analyses suivantes de 7 échantillons d'eau saturée à 10° C. ; la durée du remplissage était de 18 à 20 secondes.

Quantité d'eau rejetée en cc.	Teneur oxygène en cc/litres:
1000	37,530
500	37,547
200	37,558
100	37,542
75	37,518
50	37,351
0	36,882

Digitized by Google

Comme on voit, les cinq premiers échantillons ont la même valeur dans la limite des erreurs, ensuite la teneur d'oxygène diminue.

Quant on prélevait des échantillons dont la teneur d'oxygène était inférieure au degré de saturation d'air, on remplissait les flacons d'abord avec de l'acide carbonique.

Chaque prélèvement d'échantillon durait 30 secondes environ et dans les tableaux suivants le temps est compté à partir du moment où la moitié de l'échantillon a été prise. Comme, en outre, l'intervalle de temps entre chaque prélèvement d'échantillon est de 30 minutes au minimum et que la plus grande variation dans la durée de prélèvement fut de 5 secondes, l'erreur sur le temps a été de 0,3 $^0/_0$ dans le cas le plus défavorable.

Quand on étudiait la vitesse de dégagement, on faisait passer du gaz azote et, dans certains cas, de l'air au-dessus de la surface de l'eau saturée d'oxygène[1].

R = le nombre de tours de l'agitateur par minute.
c = la quantité de gaz dissous en cm³ par litre.
v = le volume total de la solution en litres.
ϑ = la température.
t = le temps en minutes.
S = la concentration de la solution saturée (selon les tableaux de Winkler[2]) calculée d'après la pression partielle des gaz étudiés.
K = la constante de vitesse.
B = la pression barométrique, réduite à 0° C.

$$K = \frac{v}{\Delta t} \ln \frac{S - c_1}{S - c_2};$$

[1] Dans les tableaux qui suivent ne sont pas comprises les nombreuses séries d'essai, faites avant d'avoir acquis la complète maîtrise de la méthode.
[2] *Loc. cit.*

Digitized by Google

Tableau I.

R = 180	ϑ = 17,0	B = 757	S = 34,69
Δt	c	v	K
—	3,16	—	—
30	6,34	20,7	$36,1.10^{-3}$
30	9,13	20,4	35,2
30	11,63	20,1	35,0
30	13,91	19,8	35,5
45	16,82	19,5	34,7
45	19,34	19,2	35,7
50	21,64	18,9	35,4
70	24,15	18,6	35,2
			$K_m = 35,4.10^{-3}$

Tableau II.

R = 180	ϑ = 17,0	B = 754,5	S = 6,57
Δt	c	v	K
—	0,36	—	—
35	1,16	21,0	$35,9.10^{-3}$
70	2,46	20,7	35,3
95	3,74	20,4	34,8
105	4,71	20,1	34,9
			$K_m = 35,2.10^{-3}$

Tableau III.

R = 180	ϑ = 17,0	B = 759,1	S = 4,61
Δt	c	v	K
—	2,82	—	$35,5.10^{-3}$
60	3,61	21,0	34,6
120	4,72	20,7	35,4
120	5,44	20,4	35,1
170	6,18	20,0	—
			$K_m = 35,1.10^{-3}$

Digitized by Google

TABLEAU IV.

R = 180	δ = 17,0	B = 764,5	S = 6,66
Δt	c	v	K
—	28,51	—	—
60	25,98	21,0	$37,4.10^{-3}$
40	23,16	20,7	35,5
42	20,52	20,4	36.8
45	18,14	20,1	36,5
50	16.01	19,8	35,3
50	14,18	19,5	36,9
60	12,44	19,2	36,6
			$K_m = 36,4.10^{-3}$

TABLEAU V.

R = 60	δ = 17,0	B = 744,5	S = 30,62
Δt	c	v	K
—	1,37	—	$17,4.10^{-3}$
30	3,00	21,0	17,6
40	5,08	20,7	17,1
60	7,87	20,4	17,1
60	10,39	20,1	17,3
95	13,91	19,8	—
			$K_m = 17,3.10^{-3}$

TABLEAU VI.

R = 60	δ = 17,0	B = 751,0	S = 30,90
Δt	c	v	K
—	4,67	—	—
35	7,93	11,0	$18,1.10^{-3}$
45	11,53	10,7	17,6
50	14,99	10,4	17,8
70	18,96	10,1	18,0
			$K_m = 17,9.10^{-3}$

Digitized by Google

Tableau VII.

R = 60	δ = 17,0	B = 748,5	S — 0,47
Δt	c	v	K
—	22,51	—	—
30	21,20	20,7	$18{,}4.10^{-3}$
40	19,58	20,4	18,0
45	17,91	20,1	17,7
50	16,19	19,8	17,9
60	14,29	19,5	18,2
75	12,24	19,2	17,9
			$K_m = 18{,}0.10^{-3}$

Tableau VIII.

R = 60	δ = 5,0	B = 763,0	S = 41,83
Δt	c	v	K
—	3,27	—	—
30	6,08	20,7	$22{,}6.10^{-3}$
35	9,08	20,4	22,2
40	12,16	20,1	21,5
50	15,16	19,8	21,8
60	19,53	19,5	22,3
70	23,23	19,2	21,6
			$K_m = 22{,}0.10^{-3}$

Tableau IX.

R = 100	δ = 20,0	B = 757,0	S = 23,60
Δt	c	v	K
—	2,48	—	—
35	6,65	21,0	$57{,}0.10^{-3}$
35	10,01	20,7	56,4
40	13,12	20,3	56,9
40	15,53	20,0	56,2
50	17,83	19,7	56,7
50	19,76	19,4	56,1
			$K_m = 56{,}6.10^{-3}$

Digitized by Google

Les tableaux I, V, VI, VIII, IX se rapportent à des expériences où l'on fit passer sur la surface du liquide du gaz oxygène (à 99 %), les tableaux II, III, IV de l'air et le tableau VII du gaz azote (contenant 1,5 % d'oxygène). Les tableaux I, II, III, V, VI, VIII, IX sont relatifs à la vitesse de dissolution, les tableaux IV et VII à la vitesse de dégagement dans le système gaz oxygène-eau.

Détermination de l'acide carbonique dissous.

On s'est servi de la méthode d'analyse de Pettenkofer modifiée par Winkler pour la détermination de l'acide carbonique dissous dans l'eau. Relativement aux détails techniques du procédé et à son exactitude, nous renvoyons le lecteur à une étude faite par Vesterberg[1]. Les échantillons furent prélevés, au moyen du siphon décrit précédemment, dans une pipette à deux boules de grandeur égale placées l'une au-dessus de l'autre. Seule la quantité d'eau se trouvant dans la boule inférieure fut injectée directement dans une solution de $Ba(OH)_2$ + $BaCl_2$, qu'on conservait dans un récipient rempli d'air privé d'acide carbonique. Après environ 20 heures, on titrait l'excès de $Ba(OH)_2$ au moyen d'une solution 1/20 N de HCl en présence de phénolphtaléine.

Tableau X.

R = 180	ϑ = 17,0	B = 755,0	S = 912,8[2]
Δt	c	v	K
—	64,1	—	—
30	148,0	20,9	$31,5.10^{-3}$
30	221,1	20,7	30,1
44	318,8	20,5	30,8
50	410,6	20,3	20,6
56	501,2	19,9	30,7
60	579,1	19,7	29,9
74,5	657,3	19,5	30,5
			$K_m = 30,4.10^{-3}$

[1] Z. f. phys. Chem., 70, p. 551 (1910).
[2] Calculé d'après Bohr, Wied. Ann., 68, p. 504 (1899).

Digitized by Google

Tableau XI.

R = 180	δ = 17,0	B = 749,5	S = 0
Δt	ε	v	K
—	786,3	—	—
32	701,3	21,0	$32{,}6.10^{-3}$
35	621,0	20,8	31,4
40	537,5	20,6	32,3
45	458,2	20,4	31,1
51	380,3	20,0	31,8
60	305,8	19,8	31,2
			$K_m = 31{,}7.10^{-3}$

Tableau XII.

R = 180	δ = 30,0	B = 751,5	S = 0
Δt	ε	v	K
—	526,2	—	—
30	442,2	21,0	$52{,}9.10^{-3}$
35	362,6	20,8	51,2
40	287,8	20,6	51,7
43	225,1	20,4	50,6
50	167,2	20,0	52,2
51	124,1	20,0	50,8
60	86,6	19,8	51,2
			$K_m = 51{,}5.10^{-3}$

Tableau XIII.

R = 180	δ = 5,0	B = 754,0	S = 0
Δt	ε	v	K
—	1052,6	—	—
30	982,7	20,9	$20{,}8.10^{-3}$
30	921,7	20,7	19,2
30	861,9	20,5	19,9
30	803,5	20,1	20,4
40	736,9	19,9	19,0
40	671,8	19,7	19,5
50	600,2	19,5	19,1
			$K_m = 19{,}7.10^{-3}$

Digitized by Google

Dans les expériences résumées par le tableau X, on fit passer de l'acide carbonique (à 98 %) et dans celles résumées par les tableaux XI, XII et XIII, l'air privé d'acide carbonique, au-dessus de la surface du liquide.

Conclusions.

Nos essais montrent que l'équation logarithmique (p. 229) exprime avec toute l'exactitude désirable le processusde la dissolution des gaz dans l'eau et de leur dégagement hors de l'eauet que les constantes des vitesses de dissolution et de dégagement sont à peu près égales (la seconde étant le plus souvent de 3-4 % plus élevée) lorsque les conditions extérieures sont les mêmes. En outre, ces vitesses sont proportionnelles à la pression partielle du gaz.

L'influence de la température sur la vitesse de dissolution de l'oxygène et sur la vitesse de dégagement de l'acide carbonique ressort des tableaux I, VIII et IX et XI, XII et XIII. Dans les limites de l'intervalle 5°-17° C., l'augmentation de la vitesse en pour cent est en moyenne de 3,4 et 3,5 % et entre 17°-30° C. de 2,4 et 2,5 % par degré.

Il est à noter ici que la relation, tirée empiriquement, par Arrhenius, de la thermodynamique, entre la constante de vitesse ou d'équilibre et la température, est exacte aussi dans notre cas. D'après Arrhenius [1], on a :

$$\frac{d \ln K}{dK} = \frac{A}{T^2}$$

où T désigne la température absolue.

Par intégration pour un intervalle donné on obtient :

$$\ln K_{T_0} - \ln K_{T_1} = A \frac{T_0 - T_1}{T_0 T_1}.$$

[1] Z. f. phys. Chem., t. 4, p. 226.

Digitized by Google

On obtient ainsi, à partir de nos expériences, les valeurs suivantes de A :

T	K_{O_2}	K_{CO_2}	A_{O_2}	A_{CO_2}
278	22,0	19,7	—	—
290	35,2	31,7	1371	1388
303	56,6	51,5	1394	1425

Les valeurs obtenues pour les constantes de vitesse doivent être considérées comme spécifiques pour la forme et les dimensions géométriques des dispositifs expérimentaux. En se servant d'un agitateur muni, par exemple, de palettes disposées verticalement, on obtint des valeurs presque deux fois plus grandes de K, si les autres conditions restent les mêmes. La vitesse de dissolution ou de dégagement augmente si les surfaces de contact entre le gaz et le liquide restant constante, la vitesse de ce dernier, c'est-à-dire le nombre de tours de l'agitateur augmente. Dans le tableau suivant, on a reproduit un certain nombre de valeurs moyennes de K (pour la vitesse de dissolution du gaz oxygène à 17° C) pour un nombre de tours variable de l'agitateur.

TABLEAU XIV.

R	K, trouvé.	K, calculé.
60	$17{,}3{,}10^{-3}$	$16{,}9{,}10^{-3}$
93	22,4	22,7
120	27,0	26,8
145	30,1	30,5
180	35,2	35,2

Dans la troisième colonne, les valeurs K sont calculées par la formule :

$$\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^x = \frac{K_1}{K_2}$$

où $x = 2/3$; on voit que la concordance entre les valeurs cal-

Digitized by Google

culées et expérimentales est satisfaisante. La vitesse de dissolution ou de dégagement est donc, dans notre cas, proportionnelle à la puissance 2/3 du nombre de tours de l'agitateur.

La théorie de la diffusion établie par Noyes, Whitney[1] et Nernst[2] semble fournir une explication satisfaisante des résultats obtenus. Il est à remarquer ici que l'augmentation, avec la température, observée pour la constante de vitesse est, à peu de chose près, la même que celle observée pour la vitesse de diffusion de l'acide carbonique. Des valeurs obtenues par Hüfner[3] à 10°,25 et 20°,4 C., soit 1,264 et 1,542 $cm^2/_{24\ heures}$, on évalue l'augmentation par degré dans cet intervalle de température à 2,7 % par degré.

D'après la loi de Fick, la diffusion s'effectue proportionnellement à l'abaissement du degré de concentration; mais celle-ci a, en désignant par S, l'épaisseur de la couche de diffusion, la valeur :

$$\frac{S - c}{S}$$

c'est-à-dire que la quantité de gaz diffusé par unité de temps est :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \,.\, F(S - c)}{s}$$

d'où il suit, selon la formule p. 229, que : $K = D.F/s$, où D est le coefficient de diffusion et F la surface libre du liquide (dans notre cas de 830 cm^2.).

Comme K est proportionnel à la puissance 2/3 du nombre de tours, il faut que s le soit également. Pour $R = 180$, $\delta = 17°,0$ et en supposant D pour l'acide carbonique à $17°,0 = 1,45$ $cm^2/_{24\ heures}$

[1] Z. phys. Chem., 23, p. 689 (1897).
[2] Ibid., 47, p. 52 (1904).
[3] Z. f. phys. Chem., 27, p. 244 (1898).

Digitized by Google

(voyez ci-dessus), on calculera donc l'épaisseur de la couche de diffusion comme suit :

$$s = \frac{830.1.45.10000}{31.7,1440.2.3026^{1}} = 115\mu$$

De la proportionnalité entre D et K il résulte enfin que, en supposant même convection et même nature pour la surface dissolvante, les coefficients de diffusion dans l'eau pour les deux gaz examinés doivent être proportionnels à leurs vitesses de dissolution ; on aura donc :

$$\frac{D_{O_2}}{D_{CO_2}} = \frac{35,2}{30,4} = 1,158$$

La détermination de la vitesse de diffusion de l'oxygène et de l'acide carbonique dans l'eau [2] fournit le quotient 1,166 ; la concordance est donc fort bonne.

Stockholm, Laboratoire de chimie physique de l'Institut Nobel, 1910.

[1] Par suite de l'emploi de log. vulgaires au lieu des log. naturels.
[2] Tor Carlson. Meddel. från Vet. Akad. Nobelinstitut. Bd. 2, N° 4, 1910.

Digitized by Google

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE QUANTITATIVE DES MÉLANGES GAZEUX

Courbes de fusibilité des systèmes gazeux.

PAR M.

GEORGES BAUME.

Introduction.

Le Journal de Chimie Physique a publié récemment plusieurs travaux importants relatifs à l'étude des courbes de fusibilité des mélanges binaires[1]; on trouvera dans l'un d'eux, dû à Ph.-A. Guye, d'intéressantes considérations sur les applications que l'on peut en faire à l'étude du mécanisme des réactions de substitution. Wroczynski vient également de réunir pour le même recueil, sous forme de Revue, l'ensemble des travaux effectués depuis l'origine sur les mélanges binaires dont un composant au moins est un corps organique[2]. L'examen de l'index bibliographique, joint à ce travail, permet de constater que l'étude des courbes de fusibilité des mélanges gazeux, dans les conditions normales de température et de pression, n'a fait encore l'objet d'aucune recherche systématique et générale[3], — et la même remarque peut être appliquée aux systèmes entière-

[1] PH.-A. GUYE, J. Ch. phys., VIII, p. 119, 1910; — WROCZYNSKI et GUYE, ibid., p. 189; TSAKALOTOS et GUYE, ibid., p. 340.

[2] Cette revue vient de paraître, J. Ch. phys., VIII, p. 569, 1910.

[3] On ne peut guère citer que les recherches de BÜCHNER et de CENTNERSZWER (*loc. cit.* et Z. ph. ch., t. 69, p. 81, 1910).

Digitized by Google

ment minéraux[1]; — cette étude présente cependant un réel intérêt, non seulement en raison de l'importance chimique et technique d'un grand nombre de réactions gazeuses, mais encore par le fait que l'étude des propriétés des corps très volatils et de leurs mélanges, constitue actuellement la meilleure base de vérification d'un grand nombre de lois physico-chimiques.

L'absence de données expérimentales dans ce domaine provient surtout des difficultés qui ont arrêté les chercheurs, soit dans l'établissement d'une méthode simple et relativement rapide pour effectuer ces mesures quantitatives, soit dans l'obtention même de basses températures; ce dernier point vient d'être entièrement résolu dans les recherches de Guye, Tsakalotos et Wroczynski, publiées dans ce recueil[2]. Quant à la méthode elle-même, dont nous donnons la description dans les pages qui suivent, nous l'avons établie à la suite d'une série d'essais et d'expériences entrepris depuis près de trois ans; elle nous a permis d'étudier d'une façon très simple, un certain nombre de systèmes gazeux, dont la publication détaillée fera l'objet d'un mémoire ultérieur[3].

Il nous a semblé utile de donner à notre exposé un certain

[1] En dehors des essais cryoscopiques dans les gaz liquéfiés dûs à Beckmann (Z. phys. Chem., passim), les seules recherches susceptibles d'être citées sont celles de Van Heteren (Z. anorg. Chem. 22, p. 277, 1900 — étude incomplète du système NO — Cl_2), — de v. Wittorf (ibid., t. 41, p. 85, 1904 — étude du système NO — NO_2), — de A. Smits et W. J. de Moor (Proc. of the Kon. Ak. van Wetensch., Amsterdam, 13, p. 339, 1910 — étude du système SO_2 — Cl_2 à l'obscurité et à la lumière), — de Rupert, sur les hydrates de NH_3 et de HCl (J. Ann. Chem. Soc., 1909 et 1910, passim) — et de Mc Intosh, sur les propriétés basiques de l'oxygène (ibid., passim). On trouvera un certain nombre de renseignements intéressants dans le travail de Hunter sur l'ébullioscopie des systèmes gazeux (J. phys. chem., t. 10, p. 330, 1906) et dans le mémoire de Briner et Cardoso, sur la compressibilité des mélanges gazeux (J. ch. phys., t. 6, p. 641, 1908), qui constitue une excellente mise au point de l'étude des combinaisons moléculaires dans la phase liquide, fondée sur la monovariance des états saturés.

[2] *Loc. cit.*

[3] On trouvera plus loin, à la fin de ce mémoire, la liste des systèmes déjà étudiés par nous ou en cours d'études. Plusieurs d'entre eux ont déjà fait l'objet de publications sommaires (Comptes rendus, t. 148, p. 1322, 1909 et t. 151, p. 528, 1910).

Digitized by Google

développement, en raison de la possibilité d'appliquer la méthode proposée à un grand nombre de recherches sur les mélanges de gaz liquides ou solidifiés, dont elle permet de suivre aisément les variations de propriétés en fonction de la concentration. Aussi discuterons-nous avec soin les causes d'erreurs possibles et déterminerons-nous les conditions qui permettent de diminuer leur influence; nous résumerons ensuite les diverses données physico-chimiques nécessaires ou utiles dans ces recherches, et nous y joindrons un exemple de système binaire choisi parmi ceux que nous avons étudiés: il nous a paru que le système *oxyde de méthyle-acide chlorhydrique* serait particulièrement intéressant pour le lecteur, d'abord pour des raisons chimiques et historiques[1] et aussi parce qu'il présente, au point de vue expérimental, la plupart des difficultés qu'il est possible de rencontrer dans ce genre de recherches.

Le présent travail comprendra donc quatre paragraphes:

I. Description de la méthode et appareils.

II. Causes d'erreurs; précision de la méthode employée.

III. Les données physicochimiques nécessaires.

IV. Application: étude du système $(CH_3)_2O$ — HCl.

M. le docteur F.-L. Perrot a bien voulu étudier avec moi un certain nombre de systèmes gazeux; leur publication fera l'objet d'un prochain mémoire, mais je tiens dès maintenant à le remercier très affectueusement de son excellente collaboration.

Je tiens également à exprimer tous mes remerciements à M. le Professeur Ph.-A. Guye pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mes recherches; c'est grâce à toutes les facilités qu'il m'a accordées pour leur réalisation et aux collaborateurs que j'ai trouvés dans son laboratoire, que je dois de pouvoir terminer le travail d'ensemble que je m'étais proposé.

[1] C'est l'exemple classique des combinaisons oxoniennes, découvertes par Friedel.

Digitized by Google

I. — Méthode et appareils.

a) *Principe.*

L'établissement d'une courbe de fusibilité nécessite la détermination, dans un tube cryoscopique convenable, de la température de solidification commençante d'un grand nombre de mélanges, en proportions diverses et connues, des deux constituants (une trentaine environ). Par suite de la durée même des opérations, il ne peut être question, *dans une méthode générale,* de la pesée directe des gaz, soit sous forme gazeuse dans un ballon préalablement vidé d'air, soit à l'état liquide dans un récipient présentant une résistance suffisante [1] ; plusieurs causes d'erreurs éventuelles et inconvénients d'ordres divers (appareils multiples, fuites et rentrées d'air, faible précision de la méthode malgré l'emploi de balances sensibles pour fortes charges, etc.) réduisent encore les avantages des méthodes gravimétriques (absence de calculs et d'hypothèses, inutilité de connaître un certain nombre de constantes physicochimiques des gaz étudiés, telles que densité, compressibilité).

L'emploi d'une méthode *volumétrique* permet d'opérer plus sûrement et aussi d'une manière plus simple et plus rapide. On nous permettra d'en rappeler le principe :

[1] Les gaz tels que SO_2, NH_3, Cl_2, NOCl, $(CH_3)_2O$, CH_3Cl peuvent être assez facilement pesés dans des ampoules de verre épais munies d'un bon robinet qu'une pince de pression permet de maintenir étanche (Cf. Guye et Drouginine, J. ch. phys., VIII, p. 503, 1910) ; pour des gaz plus difficilement liquéfiables, il serait nécessaire d'employer de petites bombes en acier analogues à celles dont se sont servis Edgar et Dixon (Proc. Roy. Soc., A. 81. p. 216) et Ph. Guye et A. Wroczynski (Arch. Sc. phys. et nat., Genève, 4e s., t. 28, p. 384) dans leurs recherches sur les poids atomiques de précision. — Certains gaz pourraient être également pesés par une méthode analogue à celle qu'ont employée Morley, Guye, Jaquerod et Pintza (J. Ch. phys., V, 207, 1907), dans leurs déterminations de la densité des gaz par voie volumétrique (perte de poids d'un appareil à dégagement de gaz dont les dimensions sont suffisamment réduites pour être facilement pesé sur une balance de précision).

Digitized by Google

Le poids m d'un gaz de densité absolue L[1], contenu à 0° et sous la pression p dans un récipient de volume V (volumètre), préalablement vidé d'air, est donné par la relation :

$$m = \frac{pV}{760} L\left(1 + \frac{p - 760}{760} A_0^1\right) \ldots\ldots \qquad (I)$$

où A_0^1 représente le coefficient d'écart à la loi de Mariotte entre 0 et 1 atmosphère[2], selon la définition qu'en a donnée D. Berthelot[3].

Dans le cas particulier des courbes de fusibilité, il est même inutile de connaître le poids absolu des gaz mis en présence[4] ; il suffit, — puisque ces courbes sont tracées en fonction des concentrations moléculaires —, de connaître les proportions relatives de molécules des deux constituants C et C′ du système étudié. En introduisant (par condensation)[5] dans le tube cryoscopique des quantités quelconques des deux gaz, préalablement contenues sous des pressions p et p' dans deux ballons *de même volume* et maintenus à 0°, le nombre des molécules mises en présence sera proportionnel à la pression des deux gaz, — au coefficient de compressibilité près. — Soient A_0^1 et $A_0'^1$ la valeur de ce coefficient pour les deux gaz considérés et soient n et n', le nombre de molécules des deux gaz contenues dans 100 molécules du mélange. — Il vient immédiatement :

[1] On désigne souvent L sous le nom de *poids du litre normal.* (0°,760 mm., $\lambda = 45°$).

[2] L'intervention du coefficient A_0^1 est en réalité un peu plus complexe que nous ne l'indiquons ici (Cf. G. Baume, J. Ch. phys., t. VI, p. 52, 1908 ; Ph.-A. Guye, ibid., p. 769) ; mais, comme nous le verrons plus loin (p. 274), l'erreur commise est négligeable dans nos expériences

[3] D. Berthelot, Comptes rendus, t. 126, passim, 1898. Cette notation nous semble la plus simple de toutes celles qui sont actuellement employées.

[4] Cette connaissance est nécessaire pour l'étude des systèmes gaz-liquide (p. 264) ; la formule I donnera le poids cherché.

[5] Voir plus loin, p. 257, le détail de la manipulation.

Digitized by Google

$$\begin{cases} n + n' = 100 \\ \dfrac{n}{n'} = \dfrac{p}{p'} \dfrac{1 - A'^{1}_{0} \; 1 + \dfrac{p - 760}{760} A^{1}_{0}}{1 - A^{1}_{0} \; 1 + \dfrac{p' - 760}{760} A'^{1}_{0}} \end{cases}$$

et si A^{1}_{0} et A'^{1}_{0} sont négligeables[1] :

$$\begin{cases} n + n' = 100 \\ n : n' = p : p' \end{cases}$$

D'où :

$$n\,{}^{0}/_{0} = \frac{100\,p}{p + p'} \; .$$

Le nombre obtenu donne l'abscisse du point figuratif du mélange considéré ; son calcul est donc extrêmement simple.

Pour introduire et condenser les gaz dans le tube cryoscopique après leur mesure dans le volumètre, nous avions à notre disposition deux procédés différents : le premier, déjà employé par Hunter dans ses déterminations ébullioscopiques[2], est utilisé dans la plupart des méthodes qui ont pour but la mesure du coefficient A^{1}_{0}[3] ; il consiste à refouler, au moyen d'un piston de mercure, la totalité ou une partie du gaz de l'un des récipients dans l'autre (ici le tube cryoscopique plongé dans l'air liquide). — Le second procédé, qui nous a déjà donné des résultats satisfaisants au cours de nos mesures de densités gazeuses[4],

[1] Nous verrons plus loin qu'il en est parfois ainsi (p. 275).

[2] Hunter, J. of phys. chem., t. 10, p. 330, 1906. Ce procédé a le grand mérite de permettre la mesure de tous les volumes gazeux sous la pression de 760 mm., en manœuvrant convenablement les réservoirs à mercure ; toutefois les lectures de volume sont en général assez délicates.

[3] A. Leduc, Ann. de Chim. et phys., 7e série, t. 15, p. 1 et ss., 1898 ; — Lord Rayleigh, Trans. Roy. Soc., A. 204, p. 351, 1905 ; — G. Baume, J. Ch. phys., t. 5, p. 52, 1908 ; — Ph.-A. Guye, ibid., p. 769 ; — Gray et Burt, J. Chem. Soc., London, 95, 1633, 1909 ; etc.

[4] Voir en particulier G. Baume et F.-L. Perrot, J. ch. phys. t. 5, p. 610, 1908.

Digitized by Google

consiste à mettre en relation le volumètre avec le tube cryoscopique rigoureusement vide d'air et refroidi dans l'air liquide; dans ces conditions, le contenu du volumètre se condense en quelques instants dans le tube cryoscopique. La faible pression résiduelle, égale à la tension de vapeur du produit condensé, peut d'ailleurs être mesurée, de manière qu'il soit possible d'en tenir compte dans le calcul; nous verrons de plus que la présence de cette petite pression résiduelle dans les espaces nuisibles de l'appareil est complètement négligeable[1].

Nous avons choisi cette dernière méthode, tant en raison de son bon fonctionnement que de la simplicité d'appareils et de manœuvres qu'elle nous permettait de réaliser; l'absence de mercure dans le volumètre évite en outre toute erreur pouvant résulter de l'altération de ce métal par les gaz étudiés[2].

Sans insister sur nos essais préliminaires et nos tâtonnements inévitables mais sans intérêt pour le lecteur, nous allons immédiatement donner la description de notre appareil définitif et indiquer son maniement très simple.

b) *Description et fonctionnement de l'appareil.*

D'après ce qui précède, l'appareil doit comprendre deux parties bien distinctes[3] :

1° les volumètres (et accessoires).

2° l'appareil cryoscopique (tube laboratoire).

[1] Voir la discussion des causes d'erreur de la méthode proposée, p. 269.

[2] Nous verrons plus loin (p. 264) que la méthode est aisément applicable au cas du gaz attaquant le mercure.

[3] Il nous semble superflu d'insister ici sur une troisième partie de l'appareil, à savoir le système générateur et purificateur des gaz étudiés. Les travaux modernes sur les gaz, effectués à Genève et à Londres, donnent tous les renseignements nécessaires. La plupart des indications bibliographiques se trouvent réunies dans les deux excellentes revues de Ph.-A. Guye, publiées dans ce journal (t. 5, p. 203, 1907 et t. 6, p. 610, 1908); leur rappel allongerait inutilement notre exposé. Voir également J. Chim. phys., t. 6, p. 1 et 610, 1908.

Digitized by Google

1° *Les volumètres.* — Les deux gaz étudiés, purifiés par liquéfaction et distillations fractionnées[1], sont conservés dans deux

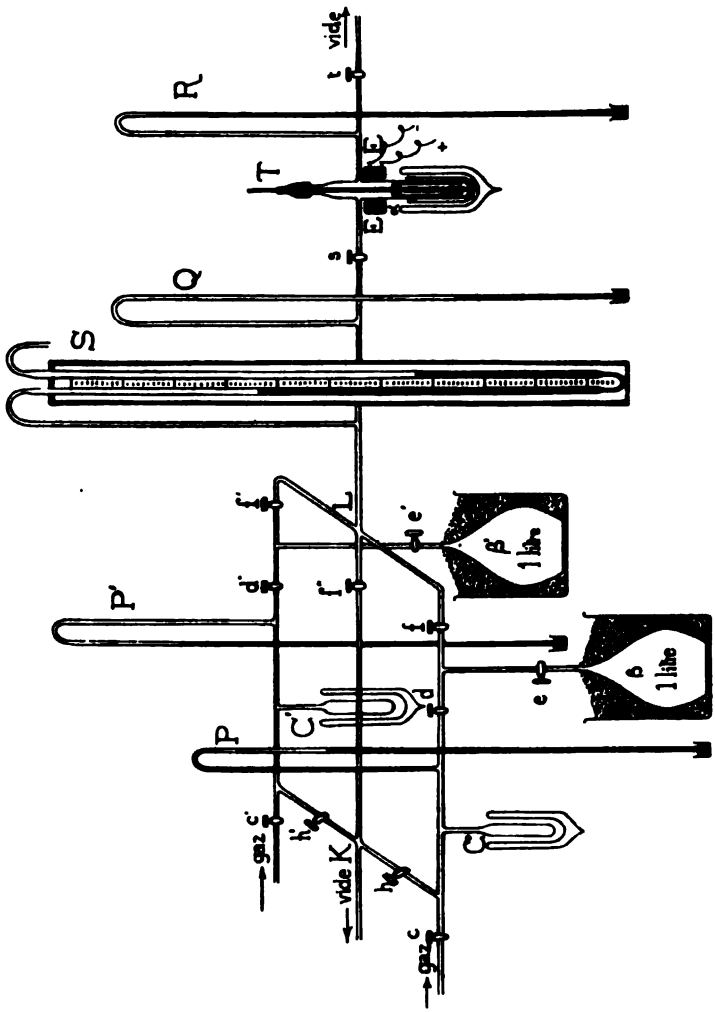


Fig. 1.

ampoules C, C′ (fig. 1), convenablement refroidies (neige carbonique + éther, air liquide, etc.) et réunies au reste de l'appareil;

[1] Le procédé a déjà été décrit plusieurs fois en détail dans ce journal. (Cf. G. Baume, t. 6, p. 30, 1908).

Digitized by Google

celui-ci, débarrassé de toute trace d'air, est entièrement construit en verre soudé.

La mesure volumétrique des gaz est effectuée, avant leur condensation dans le tube-laboratoire T, dans deux ballons jaugés β, β', de 1 litre de capacité *(volumètres)* maintenus à 0° au moyen de glace fondante[1]. Les indications d'un manomètre à mercure S[2], permettent de calculer le poids du gaz contenu dans chaque ballon, à diverses pressions, si l'on connaît sa densité et sa compressibilité ; cette dernière constante est seule nécessaire, comme nous l'avons montré, si l'on emploie directement les concentrations moléculaires.

2° *Appareil cryoscopique ; thermomètre.* — Le tube-laboratoire (fig. 2) est un appareil en verre mince, assez étroit (diamètre = 1,8 cm., hauteur jusqu'aux tubes latéraux = 20 cm.) ; il porte deux tubulures latérales. L'une d'elles sert à l'arrivée du gaz que l'on règle en manœuvrant le robinet *s* ; l'autre, qui porte un manomètre de sûreté R permet d'évacuer facilement le mélange gazeux à la fin d'une série d'opérations[3].

[1] La construction de ces ballons est très facile ; il suffit d'étirer, au niveau du trait de calibrage, des ballons jaugés de 1 litre et d'y souder un robinet de verre tenant parfaitement le vide. Le ballon ainsi obtenu est jaugé à l'eau à 0° selon le procédé habituel (Cf. G. Baume, *loc. cit.*, p. 13) ; le volume trouvé est évidemment très voisin de 1 litre (en général à moins de 1 : 1000 près). La concordance devient bien meilleure et atteint facilement 1 : 5000, si après ce premier jaugeage on ramollit à la flamme d'un chalumeau un point du col du ballon séché, et si on souffle ou laisse s'affaisser un peu le verre, selon le cas. On peut naturellement employer deux ballons de contenances quelconques et différentes ; mais l'emploi de deux ballons de même capacité simplifie considérablement les calculs, et l'usage de ballons de faible volume (inférieur à 0 l. 200) ne permet pas toujours de considérer les espaces nuisibles comme négligeables (voir p. 273) ; en outre la durée des opérations s'en trouve allongée, par suite de remplissages plus fréquents.

[2] Le manomètre S peut être mis en relation soit avec l'un des ballons β, β' par l'intermédiaire des robinets *f*, *f'* soit avec la pompe à vide par l'intermédiaire du robinet *f''*.

[3] Le manomètre à mercure R permet d'apprécier à tout moment la pression qui règne dans le tube-laboratoire ; il fonctionne, le cas échéant, comme soupape de sûreté et évite les explosions.

Digitized by Google

Le tube-laboratoire contient un agitateur du type Beckmann[1], α, constitué par une série d'anneaux horizontaux en platine sou-

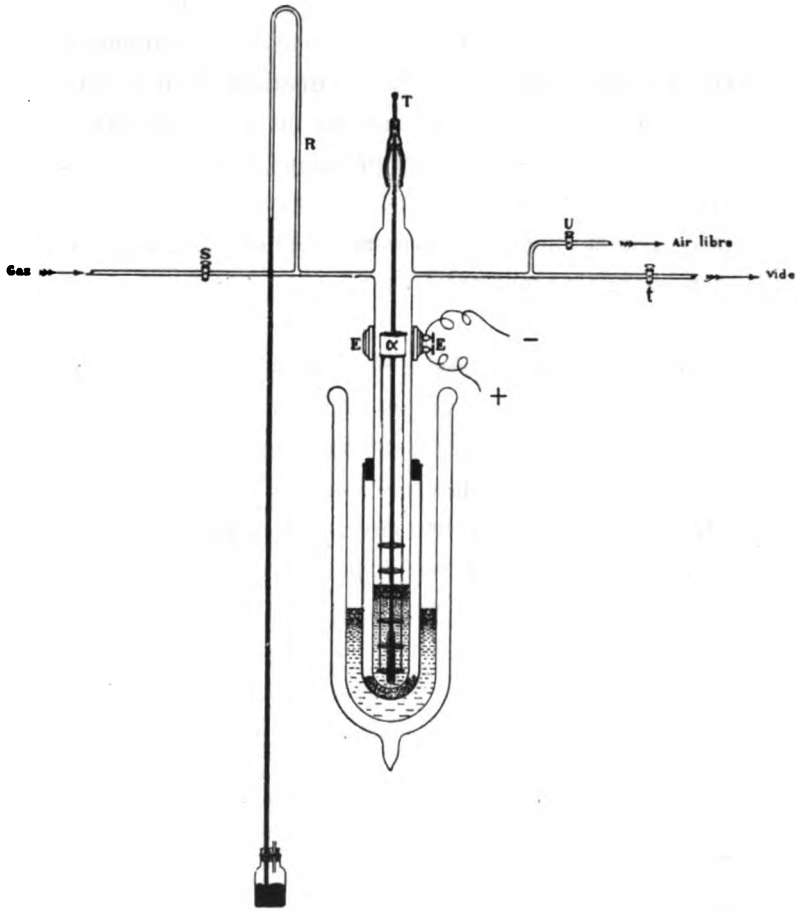


Fig. 2.

dés à deux tiges verticales du même métal. Celles-ci sont accrochées à leur partie supérieure à un anneau de fer émaillé (ou

[1] E. Beckmann, Zeitsch. phys. Chem., t. 44, p. 169 (1903) et Zeitsch. f. Elektrochem., t. 15, p. 355 (1909).

Digitized by Google

mieux platiné); un électro-aimant en fer à cheval EE permet de communiquer de l'extérieur un mouvement convenable à l'agitateur, grâce à un métronome-interrupteur placé dans son circuit[1].

La partie supérieure du tube-laboratoire est étirée suivant l'axe de ce tube, de manière à laisser passer la tige thermométrique et la maintenir au moyen d'un bon joint de caoutchouc très épais, paraffiné et graissé[2], tenant parfaitement le vide.

Les *thermomètres* dont nous avons fait usage ont été construits par M. E. Baudin, constructeur à Paris; ils nous ont donné toute satisfaction. Ces thermomètres, à isopentane, sont gradués en degrés (+ 30° à — 200°), mais il est aisé de lire le cinquième et parfois le dixième degré; nous les avons vérifiés nous-même dans la glace fondante, SO_2 fondant, le mélange carbonique-éther, l'oxygène bouillant sous pression normale[3], en faisant varier autant que possible les conditions de nos lectures thermométriques.

Ces données nous ont permis d'établir pour chacun de nos appareils une table de corrections de colonne émergente qui nous a beaucoup facilité la construction des diagrammes de fusibilité[4].

[1] Ces divers appareils ont été sensiblement simplifiés à Genève; leur fonctionnement en est devenu plus régulier. En particulier, l'emploi d'un métronome ordinaire transformé par Bournoff, nous a donné toute satisfaction.

[2] La graisse employée a été celle de Travers, légèrement modifiée (Experim. Untersuch. von Gasen, Braunschweig, 1905, p. 24); cette même graisse nous a servi également pour le graissage de tous nos robinets — Dans le cas où les gaz étudiés attaquent le caoutchouc, il est très simple de remédier à cet inconvénient en employant un système de suspension thermométrique analogue à celui de Guye et Drouginine (J. Ch. phys., VIII, p. 492, 1910).

[3] Rappelons que cette vérification se fait très simplement: l'oxygène se condense très facilement dans l'air liquide; il suffit de le condenser dans un tube analogue à notre tube-laboratoire, puis de déplacer un peu le récipient à air liquide, pour obtenir une ébullition très régulière de l'oxygène sous une pression bien définie, voisine de 760 mm.

[4] Il ne nous semble pas que les températures obtenues soient exactes à moins de 0°,5 près; une précision supérieure serait illusoire avec un tel appareil en rai-

Digitized by Google

Le tube-laboratoire est entouré, sur une grande partie de sa longueur, par une éprouvette-manchon analogue à celle que l'on utilise dans toutes les déterminations cryoscopiques pour modérer l'action de la source froide [1] ; cette éprouvette, — fixée au tube-laboratoire soit par une bague de caoutchouc, soit par un anneau de toile de soie ou de gutta (Pamfil), — doit contenir quelques grammes de chlorure de calcium anhydre finement granulé, pour éviter tout dépôt de givre contre les parois du tube-laboratoire ; sans cette précaution indispensable, les mesures deviendraient impossibles [2].

La substance réfrigérante (air liquide en général [3]) est placée dans un vase de Dewar transparent [4] ; en faisant varier la position de la surface libre du liquide réfrigérant par rapport au tube-laboratoire, on peut très facilement régler la vitesse de refroidissement et la rendre assez lente pour donner toute sécurité aux mesures. Il est bon de faire celles-ci par transparence dans un endroit bien éclairé. le point de solidification commençante étant parfois assez délicat à observer.

son des surfusions parfois considérables, des refroidissements irréguliers malgré le brassage de l'agitateur. Les corps étudiés sont mauvais conducteurs de la chaleur et les méthodes d'analyse thermique employées avec succès en métallographie (courbes de réchauffement) seraient ici peu utilisables ; pour des mesures plus précises de la température, un couple cuivre-constantan serait tout indiqué. Pour la construction des tables de corrections de colonne émergente, voir p. 277. Il arrive fréquemment que la colonne thermométrique se brise en plusieurs tronçons liquides : rappelons qu'il suffit, pour les réunir, de chauffer légèrement à la flamme d'un Bec Bunsen la région où ils existent, puis de refroidir rapidement le réservoir du thermomètre. Les tronçons se vaporisent en passant dans la région chaude et vont se condenser à la surface de la colonne principale.

[1] Cf. A. Wroczynski et Ph. Guye, J. Ch. phys., t. 8 p. 190, 1910.

[2] Pour éviter le dépôt de givre sur l'éprouvette extérieure, nous l'avons recouverte d'un vernis (déjà employé par Wroczynski et Guye) formé d'une émulsion de vaseline dans l'alcool, qui nous a donné toute satisfaction. Il en a été de même de l'alcool pur.

[3] Il est nécessaire d'employer de l'air liquide fraîchement fabriqué ou filtré ; il est plus difficile d'opérer avec de l'air liquide trouble.

[4] Celui-ci doit être muni à sa partie supérieure d'un bon tampon d'ouate qui évite toute entrée de vapeur d'eau et aussi tout refroidissement de la colonne émergente du thermomètre.

Digitized by Google

c) *Manœuvre de l'appareil. — Marche d'une opération.*

Comme d'habitude, la courbe complète de fusibilité d'un système C — C′ doit être effectuée en deux parties :

1° Introduire dans le tube cryoscopique une certaine quantité, connue, de substance C, suffisante pour noyer le réservoir thermométrique[1] ; ajouter ensuite des quantités croissantes du constituant C′ de manière à obtenir finalement un mélange contenant, en pourcentage moléculaire, 50 $^0/_0$ des deux constituants C, C′ du système. Chaque addition de C′ est suivie de plusieurs déterminations de la température de solidification commençante, dont on prendra la moyenne pour obtenir le point figuratif du mélange sur la courbe de fusibilité.

2° Après avoir vidé le tube-laboratoire, y introduire une quantité suffisante de substance C′ pour noyer le réservoir thermométrique ; effectuer ensuite les additions de C jusqu'à l'obtention d'une concentration moléculaire de 50 $^0/_0$[2].

Dans les conditions normales, les deux branches de courbe ainsi obtenues doivent se raccorder ; les opérations étant les mêmes pour chacune d'elles, les indications que nous allons donner pour l'une peuvent se répéter exactement pour l'autre. En voici le détail (voir fig. 1) :

1° L'appareil étant entièrement vide d'air, on remplit le ballon β maintenu à 0° avec le gaz C[3]; le robinet f est ouvert de manière à lire la pression de remplissage sur le manomètre S.

[1] Il est bon de connaître approximativement, par un calibrage grossier, le volume de gaz liquéfié nécessaire pour cette première opération ; on évitera ainsi tout tâtonnement si l'on connaît la densité du gaz liquéfié étudié (voir p. 279 et colonne 2 de la table de la page 282).

[2] Il faut naturellement que la somme des erreurs commises lors des additions successives reste toujours inférieure à la limite imposée par la précision des mesures.

[3] Pour le détail des opérations, voir G. Baume, Journ. Chim. phys., t. VI, p. 40 1908.

Digitized by Google

Lorsque celui-ci indique une pression voisine de 760 mm., on arrête l'arrivée du gaz en fermant le robinet d, — et après quelques minutes d'attente pour assurer l'équilibre de température, on lit la pression en S. Si H est la pression barométrique au moment de la lecture et h la différence des niveaux du mercure dans les deux branches du manomètre, la pression de remplissage sera[1] :

$$p = \mathrm{H} + h \quad \text{ou} \quad p = \mathrm{H} - h$$

selon le sens de la dénivellation[2].

La lecture faite, on ferme le robinet e du ballon, et on ouvre le robinet f'' qui permet de vider à la pompe tout l'espace nuisible $def'f''s$; on referme ensuite f''. Le ballon β se trouve ainsi rempli de gaz C à la pression p et à 0°.

2° Pour condenser le contenu du ballon β dans le tube cryoscopique, on plonge ce dernier (muni de son manchon à chlorure de calcium) dans l'air liquide, et on ouvre les robinets e et s; au bout de quelques instants, le gaz est condensé dans le tube T, — et la pression qui règne dans l'appareil, lue au manomètre S, est la tension de vapeur π du gaz solidifié à la température de la source froide. Le poids du gaz condensé et par suite[3] :

[1] Dans nos expériences, h était lu sur une échelle de verre, divisée en millimètres par la Société genevoise des instruments de physique, après avoir assuré l'égalité presque complète des deux ménisques en soufflant dans la branche libre du manomètre à travers un tube desséchant; il était possible d'apprécier $^1/_5$ de mm. — H était donné par un baromètre fourni par la même Société et donnant $^1/_{20}$ de mm. Chaque lecture de la pression de remplissage était donc exacte à $^1/_{2000}$ près au moins.

[2] Les hauteurs barométriques sont, bien entendu, toujours ramenées à 0° avant d'être utilisées dans les calculs. Nous avons employé dans ce but les tables de Landolt-Börnstein (3me édition, 1905, p. 34).

[3] Comme nous l'avons déjà dit, on commet ainsi une petite erreur, due au fait que l'on considère comme nulle la quantité de gaz restant dans l'espace nuisible d, e, f', f'', s après la condensation, alors qu'elle est égale à la tension de vapeur du gaz solidifié. Nous verrons plus loin que cette erreur est négligeable (p. 273). — C'est aussi par suite de la petitesse de la pression π que l'on peut écrire l'équation de masse sous la forme (II), au lieu d'employer la forme (III) plus complexe (p. 261).

Digitized by Google

$$m = \frac{p - \pi}{760} \mathrm{L}\left(1 + \frac{p - \pi - 760}{760} \mathrm{A}_{\cdot}^{1}\right) \qquad \text{(II)}$$

3° On recommence les opérations précédentes autant de fois que cela est nécessaire pour que le réservoir du thermomètre soit complètement noyé au moment de la solidification du gaz [1]; soit N le nombre de ballons nécessaires pour arriver à ce résultat. — On enlève alors le vase de Dewar entourant le tube-laboratoire, jusqu'à ce que tout son contenu ait passé à l'état liquide; on met en mouvement l'agitateur, on replace la source froide autour du tube cryoscopique, et l'on suit la marche descendante du thermomètre, et — par transparence — l'état du liquide, comme pour la cryoscopie ordinaire [2].

L'apparition des premiers cristaux est très nette; elle est parfois accompagnée de surfusion dont on peut aisément constater tous les phénomènes; dans ce cas, la lecture du thermomètre est soumise aux règles habituelles de la cryoscopie [3].

[1] Avec notre appareil, il nous a fallu, en moyenne, de 3 à 5 litres normaux de gaz pour arriver à ce résultat, qui dépend évidemment de la densité du gaz liquéfié considéré. En remplaçant le thermomètre par un couple, il suffit théoriquement de beaucoup moins de liquide; mais il y a une limite inférieure qui est imposée par les erreurs provenant de la pression et de l'espace nuisible dont le rôle devient appréciable (voir p. 273) avec des ballons de faible capacité.

[2] Pour les gaz très volatils (NO, etc.) ou ceux dont le triple point est voisin de la pression atmosphérique, il est utile, avant chaque condensation, de soulever entièrement l'agitateur au-dessus du liquide qui baigne sa partie inférieure, et de le maintenir dans le haut du tube cryoscopique au moyen de l'électroaimant convenablement déplacé. — L'addition de substance effectuée, on abaisse l'agitateur au contact du gaz ou du mélange gazeux solidifié, et on le met en mouvement; comme le solide entre toujours en fusion par sa surface supérieure, le liquide formé est tout de suite brassé en présence de la phase solide et la température ne s'élève pas au-dessus du point de fusion (solidification commençante) du système. — On arrive ainsi sans aucune difficulté à obtenir la fusion complète du système qu'il s'agit d'étudier. Sans cet artifice, l'agitateur reste bloqué presque jusqu'à la fin de la fusion et la surface supérieure du liquide peut atteindre des températures supérieure à sa température d'ébullition normale; d'où une perte de substance par le manomètre de sûreté.

[3] C'est surtout dans ce cas qu'il est indispensable de recommencer plusieurs fois la même détermination; les valeurs extrêmes présentent souvent un écart de 1° et même davantage.

Digitized by Google

Il est bon de répéter plusieurs fois la même mesure et de n'adopter que la valeur *moyenne* de ces résultats pour la construction de la courbe de fusibilité. La valeur trouvée, convenablement corrigée pour tenir compte de la colonne émergente[1], donne le point de fusion d'une quantité connue de substance C pure.

4° On remplit le ballon β' avec le gaz C', à 0° et à la pression p', par le procédé que nous venons d'indiquer. — Par suite du petit nombre de litres de gaz condensés dans le tube laboratoire (3 à 5), il est impossible de faire passer en une seule fois dans ce dernier, tout le contenu du ballon β'. En opérant ainsi, on n'obtiendrait qu'un très petit nombre de points de la demi-courbe de fusibilité (3 à 5) alors qu'il en faut au moins douze ou quinze. Il est donc nécessaire d'effectuer cette condensation en plusieurs fois (3 fois par exemple); voici comment on peut y arriver simplement sans introduire de cause d'erreur appréciable dans l'opération[2]:

Le ballon β' ayant été rempli de gaz C' à 0° et à la pression p', comme il vient d'être dit[3], on ouvre le robinet e'; puis, le tube cryoscopique étant refroidi, on ouvre doucement le robinet s. La condensation du gaz C' s'effectue ainsi lentement dans le tube T[4]; on la suit aisément à l'aide des indications du mano-

[1] Voir le détail, p. 277. — On peut, dans certains cas, comprendre dans ces *moyennes*, la température de disparition des cristaux par réchauffement.

[2] On peut tourner la difficulté en faisant usage, pour le gaz C', d'un ballon de petite capacité $\left(\beta' = \frac{\beta}{3} \text{ ou } \frac{\beta}{5}\right)$; on évite ainsi les condensations fractionnées. Cette méthode, que nous avons également essayée, donne des résultats très satisfaisants, mais elle est moins rapide que celle dont nous donnons la description, car le nombre des remplissages se trouve augmenté, — et par suite, la durée des opérations. Comme nous le verrons plus loin, la précision de la méthode est un peu plus grande sous cette forme et les calculs sont plus simples; mais les espaces nuisibles peuvent intervenir dans certains cas (p. 273). — On pourrait tourner la difficulté en augmentant la masse initiale du gaz C, ce qui obligerait à augmenter sensiblement les dimensions du tube-laboratoire. (C'est d'ailleurs sous cette forme que doit être employée notre méthode dans le cas des gaz attaquant le mercure — voir p. 264).

[3] L'espace nuisible $d'e'f''fs$ est à ce moment entièrement vide de gaz.

[4] Il est bon de faire fonctionner l'agitateur pour hâter le mélange de deux gaz liquéfiés.

Digitized by Google

mètre S. Lorsque la pression du gaz atteint environ les deux tiers de sa valeur primitive, on ferme le robinet s et on lit exactement les indications du manomètre S; soit p'_1 la pression résiduelle du gaz C′ dans le ballon β' et dans l'espace nuisible.

Cette lecture faite, on ferme le robinet e', on ouvre de nouveau s; le contenu de l'espace nuisible se condense dans le tube laboratoire; puis on referme le robinet s. — Le ballon β' est alors rempli de gaz C′ à la pression p'_1, et la masse m' de gaz C′ condensée est, d'après les conventions antérieures:

$$m' = \frac{L'}{760}\left[p'\left(1 + \frac{p' - 760}{760} A'^{1}_{0}\right) - p'_1 \left(1 + \frac{p'_1 - 760}{760} A'^{1}_{0}\right)\right] \qquad \text{(III)}$$

ou si A'^{1}_{0} est négligeable[1]:

$$m' = \frac{L(p' - p'_1)}{760}$$

Le mélange obtenu dans le tube T est alors cryoscopé, selon les indications données précédemment.

5° En opérant exactement comme il vient d'être dit, on condense dans le tube laboratoire une nouvelle quantité de gaz C′ telle que sa pression dans le ballon β' passe de p'_1 à p'_2, la différence $p'_1 - p'_2$ étant voisine de (760 : 3) et p'_2 sensiblement égal à cette même valeur. Le nouveau mélange obtenu est cryoscopé; puis on condense le reste du contenu de β' dont la pression devient égale à la tension de vapeur du mélange étudié[2] à la tem-

[1] Si le coefficient A^{1}_{0} du gaz C est également négligeable, le pourcentage moléculaire s'obtient immédiatement par le rapport de ce que l'on pourrait appeler les « *pressions condensées* » (voir p. 274): si P est le nombre de millimètres de pression condensés du gaz C, P′ le nombre des millimètres condensés de C′, on aura immédiatement:

$$C \text{ (en molécules } \%) = \frac{100P}{P + P'}.$$

[2] On doit en tenir compte dans le calcul; elle est donnée par le manomètre S.

Digitized by Google

pérature de la source froide employée; ce dernier mélange est cryoscopé comme précédemment.

On remplit de nouveau le ballon β' avec le gaz C′ et l'on recommence la série des opérations qui viennent d'être décrites, jusqu'à ce que le mélange contenu dans le tube cryoscopique soit sensiblement équimoléculaire [1]. Les résultats obtenus permettent d'établir la moitié de la courbe de fusibilité [2].

6° Pour établir la seconde moitié de la courbe, il suffit, après avoir vidé l'appareil [3], de recommencer la série des opérations précédentes en condensant d'abord dans le tube laboratoire, un nombre N′ de ballons de gaz C′ suffisant pour noyer le réservoir du thermomètre.

7° Le *calcul exact des concentrations moléculaires* des divers mélanges est très simple, grâce aux considérations précédemment développées. Soient, en effet, N et N′ le nombre de *litres normaux* des gaz C et C′ condensés dans le tube laboratoire. En ajoutant à ce mélange une nouvelle quantité de gaz C′ (mesurée par l'abaissement de la pression de ce gaz à p — ou de p à p' —) dans le volumètre qui le contient), la concentration moléculaire du mélange formé est (si la pression initiale est 760 mm)[4]:

$$C'\,{}^0/_0 = 100\,\frac{N' + \left[1 - \frac{p}{760}(1+\psi)\right]}{N\,\frac{1 - A'^1_0}{1 - A^1_0} + N' + \left[1 - \frac{p}{760}(1+\psi)\right]} \ldots \quad \text{(IV)}$$

[1] Ce résultat est obtenu lorsqu'on y a condensé le même nombre N de ballons des deux constituants C et C′.

[2] La forme des calculs à effectuer dans ce but ne peut être définitivement établie qu'après l'examen des causes d'erreurs, qui fait l'objet du paragraphe II, p. 269 (voir p. 274) et qui permet, dans beaucoup de cas, de simplifier considérablement l'équation IV (p. 262).

[3] On y arrive très rapidement par réchauffement et succion à la pompe à vide au moyen du robinet t.

[4] En pratique, on réalisera difficilement le *litre normal*; il en résulte une petite correction dans la relation IV, facile à introduire à l'aide des considérations précédemment développées.

Digitized by Google

en posant :

$$\psi = \frac{p - 760}{760} A'^{1}_{0}$$

La formule reste la même, si l'on calcule directement les concentrations à partir des lectures de pressions faites sur le manomètre (en mm) :

$$C'^{0}/_{0} = 100 \frac{760 N' + [760 - p(1 + \psi)]}{760N(1 - A'^{1}_{0} : 1 - A^{1}_{0}) + 760N' + [760 - p(1 - \psi)]}$$

Cette relation *rigoureuse,* dont le calcul est immédiat, se simplifie dans la plupart des cas par suite de la petitesse du terme ψ [1] :

$$C'^{0}/_{0} = \frac{760(N' + 1) - p}{760 N \frac{1 - A'^{1}_{0}}{1 - A^{1}_{0}} + 760(N' + 1) - p} \times 100 .$$

8° Les deux séries d'opérations et les calculs que nous venons d'indiquer donnent l'allure générale de la courbe de fusibilité du

[1] Voir la discussion, p. 274 de ce mémoire. — Dans les cas où l'on emploie, pour la préparation des mélanges, deux ballons de volumes différents, de manière à éviter les condensations fractionnées (p. 272) la formule de calcul est beaucoup plus simple. Soient, en effet, N et N' le nombre des ballons (de volumes V et V') de gaz C et C' condensés dans le tube laboratoire, en supposant les pressions de remplissage toujours égales à 760 mm (pression réduite à 0°). La concentration moléculaire sera :

$$C'^{0}/_{0} = \frac{100}{\frac{N}{N'} \frac{V(1 - A'^{1}_{0})}{V'(1 - A^{1}_{0})} + 1}$$

où A^{1}_{0} et A'^{1}_{0} représentent le coefficient de compressibilité des deux gaz étudiés entre 0 et 1 atmosphère. Comme $V(1 - A'^{1}_{0}) : V'(1 - A^{1}_{0})$ est constant pour un appareil et un système de gaz donné, il vient finalement :

$$\frac{100}{\frac{N}{N'} K + 1}$$

Pratiquement les remplissages ne sont jamais faits exactement à 760 mm. Il en résulte une petite correction facile à introduire dans le rapport N : N'.

Digitized by Google

système C — C′, avec ses points singuliers. Il est bon de déterminer quelques points supplémentaires au voisinage de chacun de ces derniers ; les mélanges initiaux qu'il est nécessaire de réunir à cet effet dans le tube-laboratoire varient évidemment dans chaque cas particulier; ils sont, en général, constitués par la condensation d'un nombre entier de ballons (litres normaux) de gaz C et C′. — L'ensemble de ces résultats donne le *liquidus* du système étudié.

La méthode que nous venons d'indiquer est facilement applicable au cas des systèmes gazeux qui attaquent le mercure; il suffit, en effet, de supprimer tous les manomètres à mercure de l'appareil et d'effectuer les additions successsives au moyen de ballons de petite capacité (200 à 300 cm³), remplis à 0° et à la pression atmosphérique, lue sur un baromètre voisin de l'appareil[1]; leur contenu est ensuite condensé entièrement dans le tube cryoscopique.

d) *Cas d'un système liquide-gaz.*

L'appareil précédemment décrit peut être facilement modifié pour l'étude des systèmes formés par un liquide et un gaz; un seul ballon (β) est nécessaire dans ce cas. Quant au tube cryoscopique, il peut être modifié, pour permettre les additions du liquide, par l'un des deux procédés suivants:

1° *Méthode par pesée du liquide*[2]. — Le tube-laboratoire peut être transformé dans ce but selon les indications de la fig. 3. Il porte alors à sa partie supérieure une tubulure supplémentaire munie d'un robinet X et terminée par une partie conique rodée[3],

[1] Cette méthode a été déjà employée avec grand succès par Ph.-A. Guye, Davila et Ter Gazarian dans leurs déterminations classiques des densités gazeuses. — Elle n'est plus applicable dans le cas où l'agitateur en platine serait attaqué par le gaz mis en présence ou leurs produits de réaction.

[2] Cf. O. Scheuer, Journ. Ch. phys., t. 6, p. 620, 1908.

[3] Sur le détail du matériel employé, voir Ph.-A. Guye, Arch. des Sc. phys. et nat., 4me série, t. 27, p. 585, 1909.

Digitized by Google

permettant de lui adapter une ampoule A[1] portant un robinet Z et bouchée à l'émeri, destinée à l'introduction du liquide dans

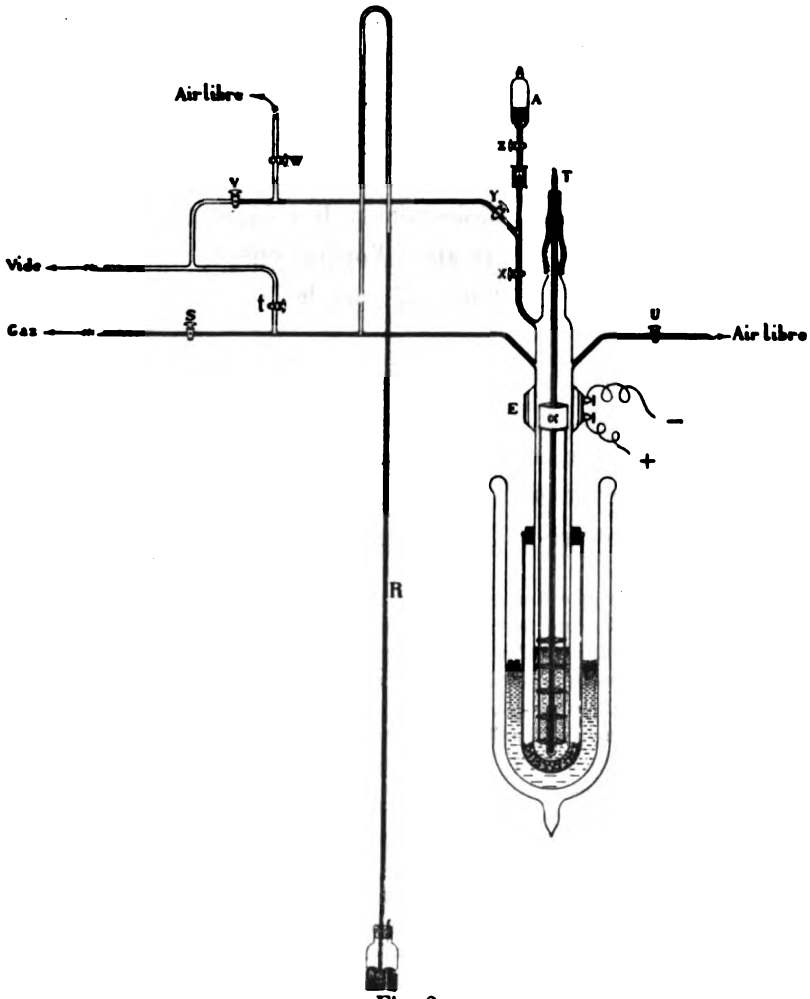


Fig. 3.

le tube-laboratoire. Au-dessus du robinet X est soudé un tube latéral muni d'un robinet Y[2] et permettant de faire le vide dans l'espace XYZ.

[1] Cette ampoule peut être graduée pour rendre les additions plus sûres et plus régulières.

[2] Le robinet Y doit être soudé aussi près que possible de la branche XZ, de

Digitized by Google

Pour introduire un poids m_1 de liquide, on adapte l'ampoule, préalablement pesée avec une certaine quantité de liquide, au reste de l'appareil (vide d'air) au moyen du raccord conique légèrement graissé[1] (ce dernier peut ainsi tenir parfaitement le vide) : on fait le vide dans l'espace XYZ on ouvrant le robinet Y que l'on referme ensuite ; on ouvre enfin le robinet X, et on fait passer dans le tube-laboratoire refroidi la quantité convenable de liquide, en manœuvrant doucement le robinet Z de l'ampoule A. On repèse cette dernière après l'opération[2]; la différence des deux pesées[3] donne le poids du liquide introduit dans le mélange[4].

2° *Méthode volumétrique.* — La burette capillaire, employée par P. Dutoit dans ses belles recherches de volumétrie physico-chimique[5], peut facilement remplacer l'ampoule précédemment décrite (si l'on connaît la densité du liquide étudié à la température du laboratoire); elle est directement soudée au tube-labo-

manière à rendre l'espace nuisible XYZ aussi petit que possible. La branche latérale doit en outre être inclinée et présenter un petit renflement à la soudure, pour éviter autant que possible que le liquide ne s'y accumule. C'est pour la même raison qu'il est bon d'incliner les deux tubulures latérales du tube laboratoire, ainsi que l'indique la figure 3.

[1] La graisse employée est celle de Travers, légèrement modifiée à Genève (G. Baume, J. Ch. phys., t. 6, p. 13 (note 1), 1908).

[2] Il est nécessaire, pour retirer l'ampoule de l'appareil, de remplir d'air l'espace XYZ en ouvrant les robinets Y et W.

[3] Pour éliminer toute cause d'erreur pouvant provenir de la graisse enduisant le joint conique, il est nécessaire de laver ce dernier, avant chaque pesée, avec un peu d'éther qui dissout parfaitement la graisse qui s'y trouve

[4] Il reste parfois un peu de liquide dans le tube capillaire de l'espace nuisible; pour le condenser au fond du tube cryoscopique, il suffit, comme l'a fait Scheuer, de diriger, de l'extérieur, un courant d'air chaud sur la partie affectée, au moyen d'un tube de verre légèrement effilé. — La distillation dans le tube cryoscopique se fait très rapidement dans ces conditions.

[5] P. Dutoit, J. Ch. phys., t. 8, p. 25, 1910. La burette (capacité totale 1 à 3 cm³) porte une graduation en centièmes de cm³, ce qui permet d'apprécier 0cm³,001 ; son usage entraîne les mêmes précautions que précédemment, notamment en ce qui concerne l'absence d'air dans le tube-laboratoire, sur lequel la burette peut être directement soudée. Le robinet X (voir fig. 3) constitue alors le robinet inférieur de la burette de Dutoit. — Il faut, bien entendu, faire quelques réserves dans le cas où l'on a affaire à un liquide très volatil. L'emploi d'un dilatomètre serait préférable dans ce cas (Scheuer).

Digitized by Google

ratoire et doit être munie de robinets tenant parfaitement le vide. Son emploi est néanmoins un peu plus limité, en raison des erreurs plus considérables commises dans les lectures de volumes que par les déterminations gravimétriques; il est donc nécessaire, ainsi que nous le verrons plus loin [1], d'opérer sur des quantités de matière plus considérables ou sur un moins grand nombre de mélanges successifs.

Le calcul de la courbe de fusibilité en *concentrations moléculaires* est, dans le cas des liquides également, tout à fait élémentaire.

Le poids m_1 de chaque addition dans le tube-laboratoire du gaz de poids moléculaire M est donné par l'une des trois relations suivantes, déjà établies [2]:

1° Si A_0^1 n'est pas négligeable et si la pression p_1 du gaz contenu dans le ballon β, après la condensation n'est pas très petite:

$$m_1 = \frac{L}{760}\left[p\left(1 + \frac{p - 760}{760} A_0^1\right) - p_1\left(1 + \frac{p_1 - 760}{760} A_0^1\right)\right]$$

2° Si A_0^1 n'est pas négligeable et si p_1 est très petit:

$$m_1 = \frac{p - p_1}{760} L\left(1 - \frac{p - p_1 - 760}{760} A_0^1\right)$$

3° Si A_0^1 est négligeable, quels que soient p et p_1:

$$m_1 = \frac{p - p_1}{760} L$$

Soient, d'autre part, m et m' la quantité de gaz condensé

[1] Voir p. 272.
[2] Voir p. 259, et p. 261.

Digitized by Google

(de poids moléculaire M) et de liquide introduit (de poids moléculaire M'); le pourcentage moléculaire du liquide dans le mélange sera :

$$100 \frac{\frac{m'}{M'}}{\frac{m}{M} + \frac{m'}{M'}}$$

Son calcul est donc extrêmement simple.

e) *Résultats obtenus : liquidus et solidus.*

Les résultats obtenus sont en général très nets et fort satisfaisants, malgré les surfusions assez considérables qui se présentent quelquefois; nous avons vu[1] que l'on pouvait en éliminer l'influence en n'adoptant comme température de solidification commençante que la moyenne de plusieurs mesures consécutives d'apparition et de disparition des cristaux (quatre ou cinq au moins).

La fluidité des mélanges étudiés reste en général très grande jusqu'au moment de la solidification; nous avons cependant observé plusieurs fois une augmentation très notable de la viscosité, allant dans certains cas jusqu'à la formation de verres *incristallisables*[2]. Les courbes de fusibilité de tels systèmes présentent alors des lacunes plus ou moins considérables.

Le processus que nous venons de décrire ne permet d'obtenir de façon certaine que la courbe de solidification commençante, le *liquidus* d'un système; les méthodes habituelles de l'analyse thermique proprement dite, employées en métallographie et

[1] P. 260.

[2] Ce phénomène s'est produit notamment pour certaines régions de la courbe de fusibilité des systèmes $(CH_3)_2O$ — HCl, CH_3OH — NH_3 (G. Baume, Comptes Rendus, t. 148, p. 1822, 1909; — G. Baume et F-L. Perrot, ibid., t. 151, p. 528, 1910). — Par un abaissement suffisant de température, ces verres se brisent avec bruit en prenant un aspect craquelé, ce qui entraîne parfois le bris du tube lui-même. — Cf. Ph.-A. Guye et A. Wroczynski, J. Ch. phys., t. 8, p. 210, 1910.

Digitized by Google

permettant d'établir le diagramme complet d'un système binaire, ne sont pas applicables aux mélanges de gaz liquéfiés, au moins par des moyens simples [1].

Il est cependant possible de déterminer d'une manière assez satisfaisante une partie du solidus en observant de très près l'aspect que présentent les différents mélanges étudiés après le début de leur solidification. Avec un peu d'habitude, il est possible d'en suivre les transformations successives : bouillie de plus en plus épaisse, magma de cristaux humides, solidification complète du mélange étudié.

Il est évident que ces déterminations sont d'autant plus exactes que l'on se trouve plus près des points eutectiques, en raison de l'existence du palier de température qui les caractérise ; il n'en est plus de même au voisinage des points où le liquide n'abandonne qu'une seule phase solide par refroidissement.

On peut donc caractériser nettement l'existence d'une combinaison dissociée par l'existence de deux *solidus* différents [2] ; mais il est beaucoup plus difficile de mettre en évidence les solutions solides partielles qui peuvent se produire entre les deux constituants du système ou leurs combinaisons, surtout si cette solubilité est peu prononcée [3].

II. — Causes d'erreurs. — Précision de la méthode.

On admet en général [4] que l'erreur maxima ne doit pas dépasser, dans les mesures courantes relatives aux courbes de fusibi-

[1] Voir p. 255, note 4. L'observation de la marche du thermomètre nous a cependant donné des indications intéressantes dans certains cas.

[2] Voir G. Baume et F.-L. Perrot, Comptes Rendus, t, 151, p. 528, 1910.

[3] Nous espérons que des recherches ultérieures permettront de préciser ce point, important pour l'emploi de la cristallisation fractionnée comme mode de purification des gaz destinés à des mesures de haute précision.

[4] Voir Wroczynski et Guye, *loc. cit.*, p. 190.

Digitized by Google

lité, 0,2 % pour les concentrations des divers mélanges et 0°,2 (parfois 0°,5) pour les mesures de températures (moyennes) ; nous allons montrer que la méthode proposée permet d'obtenir aisément une telle précision, et même d'atteindre une valeur beaucoup plus faible de l'erreur, moyennant quelques précautions et calculs supplémentaires. L'examen des grandeurs mesurées ou nécessaires à nos mesures, et des opérations effectuées, conduit rapidement à cette conclusion ; les unes et les autres se groupent dans les deux paragraphes suivants :

a) Détermination des masses.
- 1° Densité et impuretés des gaz.
- 2° Mesure des pressions.
- 3° Mesure des volumes gazeux et liquides.
- 4° Pesée des liquides.
- 5° Espaces nuisibles. Tensions de vapeur des systèmes étudiés.
- 6° Influence du coefficient d'écart A_0^t.

b) Détermination des températures.
- 1° Sensibilité du thermomètre.
- 2° Corrections diverses (colonne émergente, etc.).

a) *Détermination des masses.*

1° *Densité et impuretés des gaz.* — Le *poids du litre normal* de la plupart des gaz est actuellement connu avec une précision de l'ordre de 1 : 5000 ; l'erreur ne dépasse pas 1 : 10000 pour un certain nombre d'entre eux[1]. Elle est par suite complètement

[1] Voir Ph.-A. Guye, Recherches modernes sur les densités des gaz, J. Ch. phys., t. 5, p. 203, 1907 ; G. Baume, ibid., t. 6, p. 29, 1908 ; G. Baume et F.-L. Perrot, ibid., t. 6, p. 610 ; etc.

Digitized by Google

négligeable dans les mesures dont nous nous occupons ici. Comme nous avons toujours employé, pour préparer nos gaz, les méthodes indiquées par les auteurs des mesures de densités dont nous avons fait usage, il nous sera permis de considérer comme purs les divers gaz que nous avons utilisés au cours de nos recherches. L'air est par suite la seule impureté qui soit à craindre dans un appareil ne présentant pas une étanchéité parfaite ; nous n'avons jamais eu à en tenir compte[1].

2° *Mesure des pressions.* — Les mesures de pression correspondant à chaque condensation de gaz portent, pour un ballon entier, sur 760 mm. environ. Le manomètre employé permettant d'apprécier au moins $0^{mm},2$, l'erreur maxima est de l'ordre de 1 : 2000 ; elle reste la même dans les condensations successives. On peut donc considérer les erreurs commises dans l'évaluation des pressions (1 : 2000) comme n'ayant aucune influence sur le calcul de la masse de gaz condensé dans le tube-laboratoire au moment de la première mesure cryoscopique.

Lorsqu'on effectue en trois parties la condensation d'un ballon, la lecture de la pression porte chaque fois sur 250 mm. L'erreur absolue maxima est dans ce cas d'environ 1 : 700 pour une mesure isolée ; mais comme le procédé de remplissage employé évite toute totalisation des erreurs, l'erreur relative n'est que de 1 : 700 dans les conditions les plus défavorables[2].

[1] L'air intervient comme *matelas* dans le tube cryoscopique, empêchant la condensation normale des gaz étudiés ; sa présence peut, en outre, fausser les lectures de pression. On peut remédier partiellement à cette cause d'erreur, lorsqu'elle se présente, en refroidissant jusqu'à congélation le mélange contenu dans le tube cryoscopique, puis en faisant le vide dans ce dernier et dans l'espace nuisible qui le sépare des ballons-volumètres. Les autres impuretés gazeuses condensables auraient pour effet de décaler légèrement la courbe.

[2] Rappelons qu'il est possible de réduire cette erreur, — et même de la rendre négligeable, — en employant des ballons-volumètres de volume trois fois plus petit. Nous verrons plus loin (p. 273) que les espaces nuisibles peuvent intervenir dans ce cas et assignent par suite une limite inférieure au volume des ballons employés.

Digitized by Google

La précision obtenue et donc largement suffisante ; elle permet d'employer la méthode proposée dans des opérations beaucoup plus délicates que celles dont nous nous occupons ici.

3° *Mesure des volumes.* — L'erreur commise sur la mesure des volumes gazeux dans les ballons-volumètres est pratiquement nulle, car les procédés habituels de calibrage permettent de déterminer le volume d'un récipient quelconque avec un écart de 0 cm³ 01 environ [1] ; la contenance d'un ballon dont le volume est voisin de 1 litre peut donc être connue à 1 : 40000 près au moins ; la précision est encore de 1 : 20000 pour les ballons de 200 cm³, et permet par suite l'emploi de très petits ballons-volumètres dans les opérations où il est nécessaire de réduire au-dessous de 1 : 2000 l'erreur commise sur la mesure des pressions [2].

La mesure de volumes liquides, à l'aide de la burette de P. Dutoit, ne permet pas d'atteindre une précision aussi considérable ; celle-ci est d'autant plus grande que la quantité de liquide ajoutée est plus importante [3]. (Erreur 1 : 500 pour une addition de 0 cm³ 5 ; 1 : 1000 pour une addition de 1 cm³).

4° *Pesée des liquides.* — Dans l'étude d'un système liquide-gaz, l'emploi de l'ampoule précédemment décrite (p. 264) permet de connaître le poids des additions successives du liquide avec une erreur inférieure à 1 : 500, car les additions du liquide sont rarement inférieures à 0gr,150 et la balance permet d'apprécier aisément 0gr,0002 ; de plus, comme les erreurs commises sur les pesées successives ne peuvent s'additionner, la valeur réelle de l'erreur commise sur la masse totale du liquide ajouté

[1] Cf. Travers, *Exp. Unters. von Gasen*, Braunschweig, 1905, p. 120 ; G. Baume, J. Ch. phys., t. 6, p. 18, 1908 ; etc

[2] Il n'est plus possible, dans ce cas, de négliger toujours les espaces nuisibles (voir p. 273).

[3] Il y a donc intérêt à augmenter la masse de gaz initiale si les dimensions de l'appareil le permettent. (Les erreurs ne se totalisent pas).

Digitized by Google

est, en général, sensiblement inférieure à celle que nous venons d'indiquer.

5° *Espaces nuisibles.* — Les espaces nuisibles sont constitués par le volume du tube-laboratoire non occupé par le liquide et par le volume du système de tubes compris entre les ballons-volumètres et ce même tube-laboratoire (espace $def'f''st$ pour le ballon β et $d'e'ff''st$ pour le ballon β', — fig. 1). Si cet espace, au lieu d'être vidé à 0^{mm} après chaque remplissage, contient encore du gaz à une pression p et qu'on ne tienne pas compte de ce fait, l'erreur introduite dans les mesures sera d'autant plus grande que cet espace sera plus considérable. — Or les gaz étudiés ont tous, ainsi que leurs mélanges, une tension de vapeur finie à leur température de solidification ; supposons-la, pour fixer les idées, égale à 5 mm. et supposons le volume de l'espace nuisible égal à 50 cm³, valeur bien supérieure, en général, à la réalité [1].

Supposons, d'autre part, que la quantité de gaz condensée dans le tube-laboratoire corresponde à une variation de 250 mm dans la pression du contenu de l'un des volumètres (capacité = 1 litre); l'erreur commise dans l'évaluation de la quantité de gaz condensée sera dans ces conditions [2] :

$$\frac{5 \times 50}{250 \times 1000} = 1 : 1000$$

Or la quantité de gaz restant dans l'espace nuisible après chaque condensation peut être considérée comme constante ; son rôle se borne donc à un décalage extrêmement faible (négligeable) de la courbe de fusibilité aux faibles concentrations [3], qui

[1] Ce volume peut être très exactement connu au moyen d'un jaugeage au mercure.

[2] L'erreur est de 1 : 200 si le volume du ballon-volumètre n'est que de 200 cm³, dans les mêmes conditions.

[3] Ce rôle est analogue à celui qui résulterait d'une très faible polymérisation de la substance ajoutée.

Digitized by Google

s'atténue très rapidement pour des concentrations plus élevées. Nous pourrons donc considérer son influence comme nulle[1].

6° *Influence du coefficient* A_0^1. — Les études très approfondies sur les variations du coefficient d'écart à la loi de Mariotte, dues principalement à Ph.-A. Guye[2], ont montré qu'il n'était pas possible, en toute rigueur, de calculer le poids L_p d'un litre de gaz à 0° et à la pression p par la relation simple :

$$L_p = \frac{p}{760} L \left(1 + \frac{p - 760}{760} A_0^1\right)$$

où L représente le poids du litre normal du même gaz et A_0^1 son coefficient d'écart entre 0 et 1 atmosphère ; comme l'erreur commise ne dépasse pas 1 : 2000 dans le cas des gaz les plus compressibles, cette relation peut néanmoins être employée en toute sécurité pour l'évaluation des masses gazeuses mises en présence dans nos mesures.

Toutefois il importe de déterminer l'erreur commise dans des recherches où, pour simplifier le calcul, on considérerait comme nuls, soit le terme ψ de l'équation de concentration[3] (formule IV, p. 262), soit même le coefficient d'écart A_0^1, $A_0'^1$..... des divers gaz étudiés où, en d'autres termes, on appliquerait directement la loi de Mariotte-Avogadro :

1er cas : $\psi = 0$. — L'erreur commise dans l'évaluation de la quantité de gaz C′ ajoutée est alors :

[1] On peut pratiquement ramener la valeur de l'espace nuisible au-dessous de 20 cm³.

[2] Ph. A. Guye, J. Ch. phys., VI, p. 769. 1908. Voir également, G. Baume, ibid., p. 52.

[3] L'équation de concentration est :

$$C'\% = 100 \frac{760(N' + 1) - p(1 + \psi)}{760 N \frac{1 - A'^1_0}{1 - A^1_0} + 760(N' + 1) - p(1 + \psi)}$$

avec

$$\psi = \frac{p - 760}{760} A'^1_0$$

Digitized by Google

$$-p\psi = -\frac{(p^2 - 760\,p)}{760}\,A'^1_0\,.$$

Elle est maxima lorsque la dérivée de cette fonction est nulle, ce qui a lieu pour $p = \frac{1}{2}$ atmosphère ; si l'on attribue à A'^1_0 la valeur 0,0300, supérieure à toutes celles que l'on connaît actuellement [1], un calcul simple montre que l'erreur commise est toujours inférieure à 0,2 dans les conditions de nos expériences [2]. Tous les calculs peuvent donc être effectués selon les indications de la page 263, en négligeant complètement le terme ψ.

2e cas : $A^1_0 = A'^1_0 = \ldots\ldots = 0$. — Il suffit de déterminer la limite supérieure de l'erreur commise dans l'évaluation des concentrations moléculaires pour les trois cas extrêmes suivants :

		Gaz C.	Gaz C'.
α)	Système C — C' où	$A^1_0 = 0{,}0300$	et $A'^1_0 = 0{,}0300$
β)	»	$A^1_0 = 0{,}0300$	et $A'^1_0 = 0$
γ)	»	$A^1_0 = 0$	et $A'^1_0 = 0{,}0300$

Un calcul simple, dont nous donnons, en note, les principaux résultats dans les conditions habituelles de nos expériences [3], montre que l'écart maximum dans l'évaluation des concentrations moléculaires est toujours inférieur à 1 unité ; les systèmes affectés dans la pratique sont ceux que forment les gaz facilement liquéfiables avec ceux dont la température critique est

[1] Les gaz qui s'en rapprochent le plus sont : (G. Baume, J. Ch. phys., VI, p. 52, 1908) :

$(CH_3)_2O$	$A^1_0 = 0{,}0265$
SO_2	$A^1_0 = 0{,}0238$
CH_3Cl	$A^1_0 = 0{,}0222$

[2] On trouve en effet :

pour un mélange de 3 ballons C et 1/2 ballon C' 14,10 au lieu de 14,28
pour un mélange de 3 ballons C et 2 1/2 ballons C' 45,38 au lieu de 45,45

[3] Chaque groupe de calculs du tableau suivant *(a, b, c, d)* est suivi du résultat *simplifié* obtenu en considérant comme nuls les coefficients d'écart A^1_0, A'^1_0

Digitized by Google

inférieure ou voisine de 0° centigrade. L'usage des coefficients A_0^1 devient indispensable, dans ce cas, même si l'on ne désire qu'une précision de 0,2 à 0,5 dans le calcul de pourcentages moléculaires (en négligeant ou non, selon le cas, le terme ψ); il est, au contraire, inutile d'en tenir compte pour obtenir la même précision, faible il est vrai, dans l'étude des systèmes formés de deux gaz facilement liquéfiables, ayant des coefficients A_0^1 voisins [$(CH_3)_2O + SO_2$, $(CH_3)_2O + CH_3Cl$, ...]. Cette correction devient, au contraire, nécessaire si l'on désire atteindre et dépasser une précision de l'ordre de 1 : 1000.

b) *Détermination des températures.*

1° *Sensibilité des thermomètres.* — Les thermomètres employés (thermomètres Baudin à isopentane) étaient gradués en degrés (+ 30° à — 200°); bien qu'il soit possible de lire le dixième de degré sur ces appareils, il nous semble illusoire de

des deux gaz considérés; ce dernier, *imprimé en caractères gras*, permet de se rendre compte aisément des erreurs commises dans les trois cas envisagés plus haut α, β, γ:

	Quantité de C′ ajoutée	Valeur attribuée à A_0^1	Valeur attribuée à $A_0'^1$	Concentr. moléc. pour les quantités initiales suiv. de C : C = 3 lit. norm.	C = 5 lit. norm.
a)	0,5 litre	0,0300	0,0300	14,47	9,21
	»	0,0300	0	13,92	8,84
	»	0	0,0300	14,85	9,47
	»	0	0	14,28	9,09
b)	1 litre	0,0300	0,0300	25,00	16,66
	»	0,0300	0	24,44	16,25
	»	0	0,0300	25,55	17,07
	»	0	0	25,00	16,66
c)	3 litres	0,0300	0,0300	50,00	37,50
	»	0,0300	0	49,24	36,79
	»	0	0,0300	50,76	38,22
	»	0	0	50,00	37,50
d)	5 litres	0,0300	0,0300	»	50,00
	»	0,0300	0	»	49,24
	»	0	0,0300	»	50,76
	»	0	0	»	50,00

Digitized by Google

compter, dans des mesures analogues aux nôtres, sur une précision supérieure à 0°,25 (et même parfois 0°,5) en raison des surfusions souvent importantes et de la faible conductibilité des systèmes étudiés.

2° *Correction de colonne émergente.* — Cette correction pouvant être la source d'erreurs considérables, nous avons cherché à la réaliser dans les meilleures conditions possibles au moyen des opérations suivantes :

α) Vérification des thermomètres dans la glace, le mélange carbonique-éther, l'oxygène bouillant.

β) Correction de colonne émergente pour divers affleurements des thermomètres dans la glace et le mélange carbonique.

γ) Détermination, dans le tube cryoscopique, du point de congélation de substances dont la température de fusion est bien connue (SO_2, CH_3OH, etc.).

δ) Correction de colonne émergente, à l'intérieur du tube cryoscopique plongé dans le mélange carbonique et contenant des quantités variables de toluène ou d'isopentane brassés par l'agitateur électro-magnétique.

L'ensemble de ces déterminations nous a permis de construire, pour chacun de nos thermomètres, une table de correction à double entrée analogue à la suivante (où T représente la température du laboratoire, t la température lue au thermomètre, n le nombre de degrés formant la colonne émergente) :

T − t =	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°
n = 10°	0,8	0,9	1,1	1,3	1,4	1,6	1,7	1,9	2,0	2,2
20°	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8	3,1	3,4	3,7	4,1	4,4
30°	2,3	2,8	3,3	3,8	4,2	4,7	5,2	5,6	6,1	6,6
40°	3,1	3,8	4,4	5,0	5,6	6,2	6,9	7,5	8,1	8,7
50°	3,9	4,7	5,5	6,3	6,0	7,8	8,6	9,4	10,2	10,9
60°	4,7	5,6	6,5	7,5	8,4	9,4	10,3	11,2	12,2	13,1
70°	5,5	6,7	7,6	8,8	9,8	10,9	12,0	13,1	14,2	15,3

L'importance de ces corrections nous paraît une raison de

Digitized by Google

plus pour ne garantir les températures qu'à 0°,5 près, bien que nous ayons toujours retrouvé, en les appliquant au point de fusion des gaz purs, les températures indiquées par les meilleurs auteurs, avec un écart de 0°,1 à 0°,2 seulement.

Cette étude des causes d'erreur susceptibles de modifier les résultats de nos recherches conduit aux conclusions suivantes :

1° La pression est le moins bien connu de tous les facteurs nécessaires à la détermination des masses gazeuses[1] ; néanmoins l'erreur commise peut être réduite à des valeurs inférieures à 1 : 2000[2] et devient par suite négligeable dans des mesures de précision moyenne.

2° Le rôle des espaces nuisibles est nul, si l'on a soin de prendre des ballons-volumètres de capacité suffisante (1 litre par exemple).

3° On peut assimiler, sans erreur appréciable, les gaz étudiés à des gaz parfaits dans le cas où les mélanges étudiés sont formés de deux gaz dont le coefficient de compressibilité est du même ordre de grandeur ; le calcul des concentrations moléculaires est extrêmement simple dans ce cas, puisqu'il se ramène à un simple rapport de pressions. L'approximation réalisée est encore plus grande lorsqu'on remplace les condensations fractionnées de ballons par des condensations totales de ballons de volume plus petit.

4° Lorsque les coefficients de compressibilité des deux gaz étudiés ne sont pas du même ordre de grandeur, il est nécessaire,

[1] C'est là une remarque générale, s'appliquant à tous les travaux sur les gaz ; elle a été faite fréquemment lors des déterminations de densités de gaz. (Cf. Ph.-A. Guye, loc. cit.).

[2] Il y a donc avantage, à ce point de vue, à effectuer les additions successives de gaz par condensation totale du contenu d'un petit ballon préalablement rempli à 760 mm. Nous avons vu qu'il y avait malheureusement quelques inconvénients à ce mode de faire (p. 253).

Digitized by Google

selon le cas, de faire usage soit de l'équation de concentration complète, soit de l'équation simplifiée, en posant $\psi = 0$ (p. 274) [1].

5° Les mesures de températures ne présentent pas une exactitude permettant de garantir une précision supérieure à 0°,2 (et même parfois 0°,5), d'ailleurs très suffisante pour nos recherches.

Ces remarques présentent quelque importance dans l'étude quantitative des mélanges gazeux; elles montrent, en outre, que la méthode que nous proposons pour l'étude de leurs courbes de fusibilité est parfaitement applicable sous la forme que nous lui avons donnée [2].

III. — Les données nécessaires.

Ainsi que nous venons de le voir, la détermination des courbes de fusibilité des mélanges gazeux nécessite la connaissance d'un certain nombre de constantes physico-chimiques qu'il était indispensable de posséder au début de nos recherches ou de déterminer au cours des mesures entreprises. Ce sont :

1° *Le poids du litre normal* L des divers gaz (0°, 760 mm., $\lambda = 45°$). Leur connaissance est à la base même de la méthode employée; de nombreux travaux nous ont permis d'en dresser la table complète [3].

[1] Le terme ψ n'intervient pas lorsqu'on n'effectue pas, en plusieurs fois, la condensation du contenu des ballons dans le tube-laboratoire (p. 263).

[2] Nous avons récemment vérifié, en collaboration avec M. F.-L. Perrot, la précision de cette méthode d'une façon indirecte, en condensant le contenu d'un certain nombre de ballons-volumètres d'un gaz donné (SO_2, HCl, etc.) dans un dilatomètre gradué. Nous avons pu déterminer ainsi les densités, à différentes températures d'un certain nombre de gaz liquéfiés, — et nous avons toujours retrouvé, à moins de 1 : 1000 près, pour les gaz déjà bien étudiés, les densités obtenues par d'autres auteurs.

[3] Pour la bibliographie, voir plus loin, p. 284, à la suite du tableau dans lequel nous avons réuni toutes les données dont il est question dans ce chapitre.

Digitized by Google

2° *La densité approximative des gaz liquéfiés,* D_T, à différentes températures (T est exprimé en température absolue pour simplifier les calculs[1]), pour éviter tout tâtonnement dans le remplissage du tube-laboratoire.

3° *La température de fusion* T_f des gaz étudiés, pour connaître l'origine des courbes de fusibilité et régler convenablement le refroidissement du système étudié. Ces déterminations peuvent se faire très aisément dans le tube cryoscopique de notre appareil.

4° *La tension de vapeur* des gaz étudiés pour régler le réchauffement nécessaire après chaque congélation, et en particulier, *la température d'ébullition sous pression normale* T_e, pour éviter toute perte de substance par barbotage dans le manomètre à mercure soudé sur l'une des tubulures de l'appareil cryoscopique.

5° *Le coefficient* A_0^1 *d'écart à la loi de Mariotte entre 0 et 1 atmosphère.* — La détermination, très délicate, de ce coefficient a fait l'objet d'un certain nombre de travaux expérimentaux de premier ordre; on peut également le calculer à l'aide des équations de D. Berthelot, ou plus exactement à partir des relations de Guye et de Leduc[2], dans le cas où le gaz considéré ne présente aucune *association* au point critique[3]. La formule de définition du coefficient d'écart conduit plus rapidement encore au même résultat :

[1] Dans tout ce qui suit, nous avons adopté la notation classique T pour désigner la température absolue et *t* pour la température centigrade, en prenant pour zéro absolu — 273° centigrades.

[2] D. Berthelot, *Travaux et mémoires du Bureau internat. des poids et mesures,* t. XIII, passim, 1903 ; — Ph.-A. Guye, Journ. Ch. phys., t. III, p. 321, 1905; — A. Leduc, Ann. chim. et phys., 8me série, t. 19, p. 441, 1910. — Rappelons à ce propos que M. Leduc, a posé, dès 1898, le principe de ces diverses méthodes.

[3] Ph.-A. Guye, J. Ch. phys., VIII, p. 222, 1910.

Digitized by Google

$$1 - A_0^1 = \frac{M}{22{,}410\ L} \quad \text{(système litre-atmosphère).}$$

Il suffit de connaître, dans ce cas, le poids du litre normal L et le poids moléculaire M du gaz considéré.

6° Les *constantes critiques* (température et pression) des divers gaz, permettant de calculer dans certains cas le coefficient A_0^1 lorsqu'il n'est pas connu expérimentalement[1] et de faire parfois un contrôle rapide et approché de certaines propriétés du fluide étudié.

Le tableau suivant réunit l'ensemble de ces données expérimentales pour les divers gaz actuellement connus; les vides qu'il contient montrent aux chercheurs le nombre important de travaux qu'il reste à effectuer dans le domaine de la chimie physique des gaz. — Les mesures munies d'une astérisque ont été exécutées au laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève; celles qui portent deux astérisques ont été effectuées par nous dans ce même laboratoire, soit seul, soit en collaboration avec M. le Dr F.-Louis Perrot, qui, très aimablement, a bien voulu s'associer à plusieurs de ces recherches.

Nous avons cru qu'il serait utile de faire suivre ce tableau d'un index bibliographique alphabétique et numéroté (**chiffres gras**), de manière à ne laisser aucun doute au lecteur sur le choix de nos données fondamentales.

[1] Chaque fois que cela nous a été possible, nous avons adopté comme constantes critiques celles qui ont été récemment déterminées à Genève par A. Jaquerod, E. Briner, E. Cardoso, Arni, Bell et nous-même; ces mesures ont toujours été effectuées sur des gaz présentant les caractères d'un corps pur et ont toujours confirmé les mesures antérieures les plus soignées, celles de Kuenen en particulier.

Digitized by Google

Gaz	L		D_T (entre T_f et T_e)		T_f (absolue et centigr.)	
He	0,1782	(59)	0,154	(33)	»	
H_2	0,08987	(21)(30)	0,0700 à — 252°5	(16 a)	14,1 (— 258°9)	(54)
Ne	0,9002	(59)	1,24	(49 a)	30 (— 243°)	(54)
N_2	1,2507	(21)	1,165 — 0,00458 T	(1)(16 a)	62,5 (— 210°5)	(19)
CO	1,2504	(21)(30)	1,142 — 0,00420 T	(1)	66 (— 207°)	(37)
O_2	1,4290*	(21)	1,576 — 0,00481 T	(1)(16 a)	46 (— 227°)	(18)
A	1,7809	(21)	1,969 — 0,00650 T	(1)	85,1 (— 187°9)	(43)(48)
NO	1,3402*	(21)	1,269 à — 150°2	(1a)	112,5 (— 160°5)**	(8)
CH_4	0,7168**	(5)	0,466 à — 164°**	(8)	89 (— 184°)**	(8)
Kr	3,708	(32)	2,15 à — 146°	(48)	104 (— 169°)	(48)
SiH_4	»		»		»	
C_2H_4	1,2609*	(51)	»	(27)	104,10 (— 169°)	(27)
Xe	5,851	(32)	3,52 à — 102°	(48)	133 (— 140°)	(43)(44)
CO_2	1,9768*	(21)	1,990 — 0,00375 T	(9)	216,3 (— 56°7) [1]	(57)
C_2H_6	1,3562**	(6)	»		100,5 (— 172°5)**	(8)
C_2H_2	1,1791*	(51)	1,065 — 0,00234 T	(31)	191,5 (— 81°5) [2]	(31)
N_2O	1,9777*	(21)	»		170,3 (— 102°7)	(45)
PH_3	1,5293*	(53)	0,894 — 0,00080 T	(52)	140,5 (— 132°5)	(40)
HCl	1,6394*	(50)	1,706 — 0,00276 T**	(8)	161,6 (— 111°4)**	(3)
HBr	»		2,936 — 0,00380 T	(52)	187,0 (— 86°)	(52)
H_2S	1,5392**	(4)	1,328 — 0,00171 T**	(8)	190,0 (— 83°)**	(8)
$(CH_3)_2O$	2,1096**	(2)	»		134,5 (— 138°5)**	(3)
C_2N_2	»		»		»	
NH_3	0,7708*	(21)	1,022 — 0,00145 T**	(8)	194,8 (— 78°2)**	(7)
H_2Se	»		»		»	
CH_3Cl	2,3045**	(2)	»		181,5 (— 91°5)**	(3)
Cl_2	»	(24)	2,132 — 0,00241 T	(25)	171,0 (— 102°)	(39)
HI	»		3,795 — 0,00420 T	(52)	222,2 (— 50°8)	(52)
CH_3NH_2	»		»		»	
SO_2	2,9266**	(2)	2,122 — 0,00232 T**	(8)	200,7 (— 72°3)**	(8)
NOCl	2,9919*	(60)	»		212 (— 61°)*	(12)

[1] Fusion sous pression de 5 atm. 1.
[2] Fusion sous pression de 895 mm.

Digitized by Google

Gaz	Te (absolue et centigr.)		$A_0^1 \times 10^6$		Constantes critiques T_c (absol. et centigr.)	p_c atm.	
He	4,5 (— 268°5)	(33)	— 60*	(23)	5,0 (— 268°)	2,3	(33)
H_2	20,4 (— 252°3)	(54)	— 52*	(23)	31 (— 242°)	13,4	(42)
Ne	53 (— 220°)	(54)	— 105	(13)	»	29	(33)
N_2	77,3 (— 195°7)	(16 a)(19)	+ 43	(16)	127 (— 146°)	35,0	(35)
CO	83 (— 190°)	(37)	+ 81	(49)	133,5 (— 139°5)	35,5	(38)
O_2	90,1 (- 182°9)	(16 a)(56)	+ 97*	(23)	154,2 (— 118°8)	50,8	(37)
A	87,2 (— 185°8)	(44)	+ 82	(49)	155,6 (— 117°4)	52,9	(46)
NO	122,5 (- 150°5)**	(8)	+ 117*	(23)	179,5 (— 93°5)	71,2	(37)[1]
CH_4	108,3 (— 164°7)**	(8)	»		191,2 (— 81°8)	54,9	(37)
Kr	121,3 (— 151°7)	(43)(48)	»		210,5 (— 62°5)	54,3	(34)
SiH_4	»		»		272,5 (— 0°5)	»	(34)
C_2H_4	168,7 (- 104°3)	(47)(55)	»		282,5 (+ 9°5)*	50,8*	(14)
Xe	163 (— 110°)	(44)	»		287,7 (+ 14°7)	57,2	(46)
CO_2	194,7 (— 78°3)[2]	(26)	+ 676	(16)	304,0 (+ 31°0)*	73,0*	(14)
C_2H_6	188,9 (— 84°1)**	(8)	»		305,1 (+ 32°1)*	49,0*	(14)
C_2H_2	189,4 (— 83°6)[3]	(31)	»		308,5 (+ 35°5)**	61,7**	(15)
N_2O	183,2 (— 89°8)	(45)	+ 739	(49)	309,5 (+ 36°5)*	71,95*	(14)
PH_3	186,6 (— 86°4)	(52)	»		324,3 (+ 51°3)*	64,5*	(10)
HCl	189,9 (— 83°1)**	(8)	+ 736	(20)	324,8 (+ 51°8)*	83,6*	(10)
HBr	204,3 (— 68°7)	52	»		364,3 (+ 91°3)	»	(17)
H_2S	212,8 (- 60°2)**	(8)	»		373,4 (+ 100°4)*	89,3*	(14)
$(CH_3)_2O$	»		+ 2656**	(2)	400,1 (+ 127°1)*	53*	(11)
C_2N_2	»		»		401,3 (+ 128°3)**	59,8**	(15)
NH_3	239,5 (— 33°5)**	(8)	+ 1521*	(23)	405,3 (+ 132°3)*	109,6*	(22)
H_2Se	»		»		411 (+ 138°)	91	(41)
CH_3Cl	248,9 (— (24°1)**	(8)	+ 2215**	(2)	416,2 (+ 143°2)**	65,9**	(2)
Cl_2	239,4 (— 33°6)	(39)	»		419 (+ 146°)	93,5	(25)
HI	237,3 (- 35°7)	(52)	»		423,7 (+ 150°7)	»	(17)
CH_3NH_2	266,3 (— 6,7)	(19 a)	»		428,0 (+ 155°)	»	(58)
SO_2	263 (— 10°)**	8	+ 2380**	(2)(23)	430,0 (+ 157°0)*	78,0*	(10)
NOCl	267,5 (— 5°5)*	(12)	»		440,0 (+ 167°0)*	»	(12)

[1] Les valeurs récemment publiées par Adwentowski (1 a) sont un peu différentes : $t_c = -92°9$, $p_c = 64,6$ atm.

[2] Température de sublimation sous 760 mm.

[3] Température de sublimation sous 760 mm.

Digitized by Google

(1 a) ADWENTOWSKI, Bull. Ac. Cracovie, p. 742, 1909.
(1) BALY et DONNAN, Journ. chem. Soc. London, 81, p. 911, (Cf. 16a).
(2) G. BAUME, Journ. Chim. phys., VI, p. 1 et ss., 1908.
(3) — Comptes Rendus, t. 148, p. 1322, 1909.
(4) G. BAUME et F.-L. PERROT, Journ. Chim. phys., VI, p. 610, 1908.
(5) — Comptes Rendus, t. 148, p. 39, 1909.
(6) — Journ. Chim. phys., VII, p. 369, 1909.
(7) — Comptes Rendus, t. 151, p. 528, 1910.
(8) — Comptes Rendus, t. 152, 1911.
(9) BEHN, Ann. der Physik, (4), 3, p. 733, 1900.
(10) BRINER, Mémoires de la Société de Phys. et d'Hist. nat. de Genève, vol. 35 , p. 683, 1908.
(11) BRINER et CARDOSO, Journ. Chim. phys., t. VI, p. 641, 1908.
(12) BRINER et PYLKOFF, recherches inédites.
(13) F.-P. BURT, Trans. Farad. Soc., VI, Pt. I, 1910.
(14) CARDOSO, ARNI et BELL, Arch. Sc. phys. et nat. (Genève), 4me série, t. 30, p. 432, 1910.
(15) CARDOSO et BAUME, Comptes Rendus, t. 151, p. 141, 1910.
(16) CHAPPUIS, Trav. et mém. du Bur. des Poids et mesures, XIII, passim, 1907.
(16a) J. DEWAR, Proc. Roy. Soc., 73, p. 251, 1904.
(17) V. ESTREICHER, Z. phys. Chem., 20, p. 605, 1896.
(18) — Bull. Acad. Crac., p. 831, 1903.
(19) FISCHER et ALT, Ann. der Physik, (4), 9, p. 1149, 1902.
(19a) H.-D. GIBBS, Amer. Chem. Soc., 27, p. 851, 1905.
(20) A.-W. GRAY et F.-P. BURT, Journ. chem. Soc., London, t. 95, p. 1633, 1909.
(21) PH.-A. GUYE, Travaux modernes sur la densité des gaz, Journ. Chim. phys., t. V, p. 293 et ss., 1907. On trouvera dans cette belle revue le résumé des travaux classiques de Guye, Jaquerod, Pintza, Davila et Ter Gazarian.
(22) A. JAQUEROD, Mémoires de la Soc. de Phys. et d'Hist. nat. de Genève, vol. 35, p. 686, 1908.
(23) A. JAQUEROD et O. SCHEUER, ibid., p. 659.
(24) A. JAQUEROD et TOURPAIAN, Journ. Chim. phys., t. IX, 1911.
(25) KNIETSCH, Lieb. Ann., 259, p. 100 , 1890.
(26) KUENAN et ROBSON, Phil. Mag., (6), 3, p. 149, 1902.
(27) LADENBURG et KRÜGEL, Berichte, 32, p. 46, 1415, 1418 (1899).
(28) — Berichte, 33, p. 637 (1900).
(29) LANGE, Zeitsch. angewandte Chem., p. 275, 1899.
(30) A. LEDUC, Ann. Chim. phys., 7me S., t.15, p. 1 et ss., 1898.
(31) MAC INTOSH, Journ. phys. Chem., t. 11, p. 306, 1907.

Digitized by Google

(32) Moore, Journ. chem. Soc. London, 93, p. 2181, 1908.
(33) Kammerlingh Onnes, Comptes Rendus, t. 147, p. 421, 1908, et Proc. Ak. Amsterdam, 12, p. 175, 1909.
(34) Ogier, Comptes Rendus, t. 88, p. 236, 1879.
(35) Olzewski, Comptes Rendus, t. 98, p. 914, 1884.
(36) — Ibid, t. 99, p. 133 et 706, 1884.
(37) — ibid., t. 100, p. 350 et 940, 1885.
(38) — Wied. Ann., 31, p. 66, 1887.
(39) — Monatshefte, 5, p. 127, 1884.
(40) — ibid., 7, p. 371, 1886.
(41) — Beibl., 14, p. 896, 1890.
(42) — Ann. der Phys., (4), 17, p. 986, 1905.
(43) Ramsay, Chem. News, 87, p. 159, 1903.
(44) — Z. phys. Chem., t. 44, p. 74, 1903.
(45) Ramsay et Shields, Journ. chem. Soc., 63, p. 135, 1893.
(46) Ramsay et Travers, Proc. Roy. Soc., 67, p. 329, 1900.
(47) — Phil. Trans., 197, p. 47, 1901.
(48) — Z. phys. Chem., 38, p. 688, 1901.
(49) Rayleigh (Lord), Phil. Trans., A., 380, p. 351 (1905).
(49 a) Rudorf, Phil. Mag., [6] 17, 795, 1909.
(50) O. Scheuer, Journ. Chim. phys.; VIII, p. 289, 1910.
(51) Stahrfoss, Arch. Sc. phys. et nat., (4), 28, p. 384, 1909.
(52) B.-D. Steele, D. Mc Intosh et E.-H. Archibald, Z. phys. Chem., 55, p. 129, 1906.
(53) G. Ter Gazarian, Journ. Chim. phys., VII, p. 337, 1909.
(54) Travers et Jaquerod, Phil. Trans., 200 A, p. 159, 1902.
(55) Travers et Senter, Phil. Trans., 200 A, 1902.
(56) Travers, Senter et Jaquerod, Phil. Trans., 200 A, p. 138, 1902.
(57) Villard et Jarry, Comptes Rendus, t. 120, p. 1413, 1895.
(58) Vincent et Chappuis, Journ. de phys., (2), 5, p. 58, 1886.
(59) H.-E. Watson, Journ. Chem. Soc., 97, p. 810 et 833, 1910.
(60) Wourtzel et Guye, recherches inédites. (Cf. J. Ch. phys., t. IX, 1911).

IV. — Les résultats obtenus.

Courbe de fusibilité du système $(CH_3)_2O$ — HCl.

Il nous suffira, en terminant cet exposé, de prendre un exemple parmi les courbes que nous avons étudiées pour montrer les résultats[1] que la méthode précédemment décrite est susceptible

[1] Parmi les systèmes déjà étudiés ou en cours d'études au laboratoire de Chi-

Digitized by Google

de fournir. Comme nous l'avons déjà dit, le système choisi (oxyde de méthyle-acide chlorhydrique) est particulièrement intéressant, non seulement à cause de son importance chimique et des souvenirs historiques qui s'y rattachent, mais encore par les difficultés expérimentales qu'il présente. Nous signalerons les suivantes :

1° Le point triple de HCl est voisin de la pression atmosphérique.

2° Les deux gaz étudiés ont des températures de fusion et d'ébullition très différentes.

3° Un certain nombre de mélanges présentent le phénomène de vitrification.

4° HCl communique au verre une grande fragilité qui rend les mesures particulièrement délicates et parfois pénibles.

On trouvera dans le tableau suivant les données expérimentales qui nous ont permis de tracer la courbe de solidification commençante reproduite dans la figure 4; nous y avons porté les valeurs des concentrations moléculaires calculées :

1° Par la formule des gaz parfaits.

2° En tenant compte du coefficient de compressibilité des deux gaz étudiés.

Bien que les deux séries de résultats diffèrent très peu l'une de l'autre, la courbe de fusibilité a été établie d'après les données du calcul le plus rigoureux.

mie physique de l'Université de Genève, nous citerons les suivants, pour lesquels la collaboration de MM. les Drs Perrot, Pamfil, Germann et de Mlles Giltay et Tykociner m'a été d'un grand secours :

$(CH_3)_2O$	— HCl	(B.)	CH_3OH	— $N(CH_3)_3$	(B.)
»	— SO_2	(B., B. et T.)	»	— HCl	(B. Pa)
»	— H_2S	(B. Pe)	»	— CO_2	(B. Pe)
»	— CO_2	(B. Pe)	»	— SO_2	(B. Pa)
»	— C_2H_4	(B. Ge)	»	— H_2S	(B. Pe)
»	— CH_3Cl	(B., B. et Gi)	H_2O	— $N(CH_3)_3$	(B.)
»	— NH_3	(B. Pe)	»	— SO_2	(B. T.)
»	— $N(CH_3)_3$	(B.)	SO_2	— HCl	(B. Pa)
»	— NO	(B. Ge)	»	— NH_3	(B. Pe)
NH_3	— CH_3Cl	(B. Gi)	»	— H_2S	(B.)
CH_3OH	— NH_3	(B. Pe)		etc.	

Digitized by Google

	HCl (en mm.)	$(CH_3)_2O$ (en mm.)	Molécules $(CH_3)_2O$ gaz parfaits	Molécules $(CH_3)_2O$ corrigé	Température brute	Température corrigée
1re série :	0,0	2228,9	100,0	100,0	— 138,0	— 138,0
	144,6	2228,9	93,9	94,0	— 145,0	— 145,0
	254,0	2228,9	89,8	89,9	— 141,6	— 141,6
	467,7	2228,9	82,7	82,9	— 130,1	— 130,1 [1]
	728,0	2228,9	75,4	75,7	— 120,1	— 121,3 [1]
	992,3	2228,9	69,2	69,6	— 112,0	— 114,6 [1]
	1234,6	2228,9	64,4	64,8	— 103,3	— 108,5
	1438,0	2228,9	60,8	61,3	— 98,4	— 104,2
	1768,4	2228,9	55,8	56,2	— 95,2	— 101,5
	1966,6	2228,9	53,1	53,6	— 91,8	— 98,5
	2144,8	2228,9	50,9	51,3	— 91,1	— 97,8
2me série :	2971,7	0.0	0,0	0,0	— 107,0	— 111,3
	2971,7	471,4	13,7	13,9	— 107,4	— 111,7
	2971,7	734,4	19,8	20,1	— 96,9	— 102,9
	2971,7	1127,3	27,5	27,9	— 104,4	— 109,5 [1]
	2971,7	2162,4	42,1	42,6	— 95,7	— 101,0
	2971,7	2311,9	43,8	44,2	— 93,3	— 99,8
	2971,7	2475,9	45,4	45,8	— 92,0	— 98,7
	2971,7	2685,7	47,5	48,0	— 91,0	— 97,8
	2971,7	2865,6	49,1	49,6	— 89,9	— 97,2
3me série :	3072,5	0,0	0,0	0,0	— 107,2	— 111,5
	3072,5	140,1	4,4	4,5	— 109,8	— 113,9
	3072,5	239,8	7,2	7,4	— 116,5	— 119,3
	3072,5	238,6	9,9	10,1	— 116,3	— 119,2
	3072,5	462,1	13,1	13,3	— 109,0	— 113,0
	3072,5	600,7	16,4	16,6	— 101,8	— 107,2
	3072,5	846,2	21,6	21,9	— 97,5	— 103,5
	3072,5	1098,6	26,3	26,7	— 103,5	— 108,7 [1]
	3072,5	1281,0	29,4	29,8	visqueux	»
	3072,5	1944,3	38,8	39,2	— 110,0	— 114,1
	3072,5	2126,1	40,9	41,4	— 100,0	— 105,6
	3072,5	2319,4	43,1	43,5	— 96,1	— 102,1
	3072,5	2570,7	45,5	46,0	— 91,0	— 97,8

[1] Ces mélanges ont présenté des surfusions assez considérables en raison de leur viscosité ; ce fait diminue forcément la précision des résultats correspondants.

Digitized by Google

La courbe (fig. 4) construite à l'aide de ces données[1] présente deux maximums caractérisant les combinaisons :

$(CH_3)_2O + HCl$ fondant à — 97°,1 } (combinaison de Friedel)
$(CH_3)_2O + 4\,HCl$ fondant à — 102°,8 } (températures corrigées)

Par suite de la viscosité considérable des mélanges compris

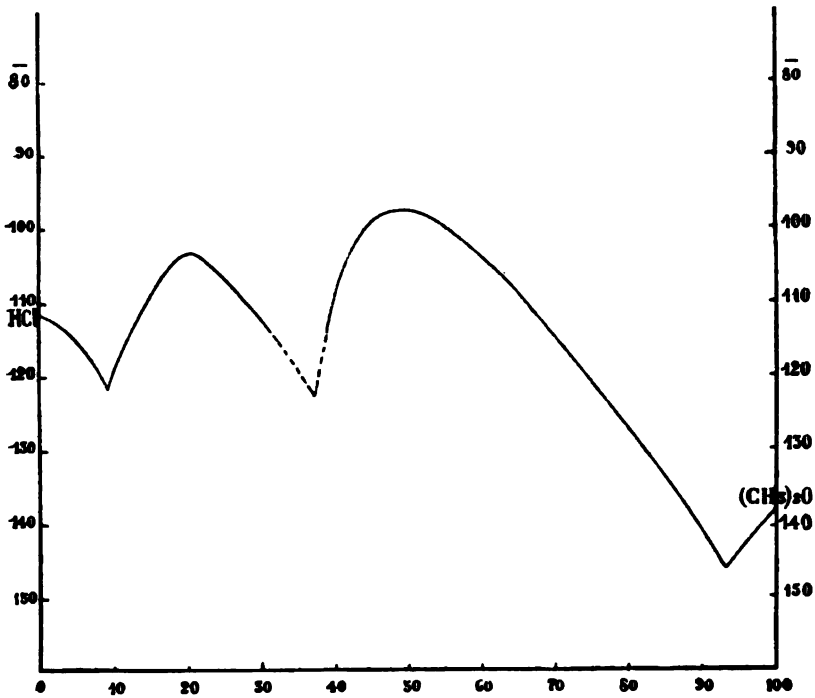


Fig. 4.

entre 27 et 38 % $(CH_3)_2O$ (concentration moléculaire), une partie du diagramme échappe à l'expérience directe ; nous avons indiqué en pointillé son allure *possible*, — sans oublier que certains auteurs admettent que ce phénomène est l'indice d'une

[1] Il importe de remarquer que les résultats fournis par trois séries de mesures absolument différentes, tant au point de vue des remplissages qu'à celui des mesures elles-mêmes, se placent très régulièrement sur la même courbe. Nous voyons dans ce fait une preuve de la fidélité de la méthode employée.

Digitized by Google

combinaison moléculaire[1]. — La composition de cette dernière permettrait de la considérer comme une nouvelle exception à la théorie courante de l'*Oxonium*.

Conclusions.

Les résultats fournis par l'exemple précédent nous permettent de considérer comme satisfaisante la méthode dont nous venons de donner la description : celle-ci résout d'une façon complète le problème que nous nous étions posé (courbes de fusibilité des mélanges gazeux) et permet, en outre, de déterminer aisément un certain nombre de constantes physicochimiques (points de fusion, tensions de vapeur, etc.).

La même méthode peut être appliquée, avec quelques modifications apportées au tube-laboratoire, à un grand nombre de problèmes stœchiométriques relatifs aux gaz liquéfiés et aux mélanges qu'ils sont susceptibles de former entre eux (densités des gaz liquéfiés purs et de leurs mélanges, etc.).

La précision des mesures de masses n'est jamais inférieure à 1 % et peut, moyennant quelques précautions supplémentaires, atteindre 1 : 3000.

Les mesures de température sont moins satisfaisantes, mais suffisantes pour le but que nous nous sommes proposé : nous avons vu qu'on ne pouvait guère les garantir à moins de 0°,25 environ.

Nous avons donné dans les pages qui précèdent la description détaillée des unes et des autres; nous espérons que leur publication pourra faciliter les recherches entreprises sur des sujets analogues.

Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université
Genève, Septembre 1910.

[1] Sur une interprétation des phénomènes de vitrification, voir Tsakalotos et Guye, J. Ch. phys., VIII, p. 853, 1910.

Digitized by Google

CONDITIONS DE FORMATION DU CHLORURE DE NITROSYLE A BASSE TEMPÉRATURE PAR LA RÉACTION DE GAY-LUSSAC

Etude de la courbe de congélation du mélange binaire chlorure de nitrosyle et chlore.

PAR MM.

N. BOUBNOFF et PH.-A. GUYE.

Introduction.

Au cours de recherches antérieures[1] exécutées dans ce laboratoire, le chlorure de nitrosyle s'est révélé comme un corps susceptible d'être obtenu à l'état de grande pureté ; c'est ce qui a permis de l'utiliser pour la détermination du poids atomique du chlore par relation directe avec l'oxygène.

Dans ces conditions, il était intéressant de chercher à analyser ce composé pour contrôler encore d'une autre manière le même rapport atomique. C'est dans ce but qu'ont été entreprises les recherches consignées dans ce mémoire qui, dans notre pensée, devaient donc faire suite à celles qui viennent d'être rappelées.

Elles avaient pour objet d'effectuer à basse température la synthèse du chlorure de nitrosyle par la réaction de Gay-Lussac, c'est-à-dire par union directe des gaz NO et Cl, en pesant séparément le chlore et le chlorure de nitrosyle formé, ce qui aurait conduit au rapport atomique direct Cl : NO.

[1] GUYE et FLUSS, J. Ch. phys., Genève, t. VI, p. 732.

Digitized by Google

En principe cette méthode présentait au premier abord divers avantages assez importants, notamment :

1) Elle permettait d'éviter l'emploi d'appareils absorbeurs, la synthèse du NOCl étant effectuée par pesée directe de ses constituants NO et Cl sans l'intermédiaire d'aucune matière absorbante.

2) Elle[1] permettait d'éviter les dispositifs dans lesquels les appareils pesés sont chauffés à des températures élevées ainsi que c'était le cas pour l'analyse sus-rappelée du chlorure de nitrosyle.

De fait, l'expérience nous a montré que le produit formé à basse température contient toujours un certain excès de chlore. Bien que cet excès puisse être facilement éliminé par distillation et cristallisation fractionnées, lorsqu'il s'agit simplement de préparer le chlorure de nitrosyle pur, il ne nous a cependant pas été possible, dans les conditions de nos expériences, d'effectuer cette opération sans perte de NOCl ; nous avons été ainsi conduits à renoncer pour le moment à la détermination du poids atomique du chlore par cette méthode. Néanmoins, nous croyons devoir publier nos expériences avec quelques détails, car elles nous ont donné l'occasion d'étudier une technique expérimentale qui peut être utile à connaître pour d'autres recherches. On en trouvera les détails dans le chapitre I de ce mémoire.

En présence des difficultés que nous venons de signaler, il était intéressant de rechercher si la présence d'un excès de chlore dans le chlorure de nitrosyle formé à basse température était peut-être attribuable à la présence d'un produit d'addition tel que $NOCl + Cl_2$. On a en effet décrit plusieurs composés doubles formés entre le chlorure de nitrosyle et des chlorures métalliques[2] ; le chlorure de nitrosyle a donc une tendance marquée à former des produits d'addition avec les composés chlorés,

[1] *Loc. cit.*

[2] Moissan, *Chimie minérale*, 1, 642 ; Abegg, *Handbuch d. an. Ch.*, III, 3, 150.

Digitized by Google

propriété que l'on retrouve chez les corps ROCl des éléments du Vme groupe[1].

La méthode à suivre pour élucider ce point ne pouvait être que celle de l'analyse thermique qui repose sur la détermination de la courbe de congélation des mélanges binaires formés par les deux corps NOCl et Cl_2.

Expérimentalement la mise en œuvre de cette méthode avec des composés aussi actifs présentait des difficultés sérieuses ; d'une part, on ne pouvait déterminer les quantités de chlore et de chlorure de nitrosyle par des mesures volumétriques, ainsi que l'ont fait M. Baume d'abord[2], puis MM. Baume et Perrot[3] au cours de leurs intéressants travaux sur les courbes de congélation de gaz n'attaquant pas le mercure ; d'autre part, l'agitateur lui-même ne pouvait être construit en platine, la moindre trace d'humidité devant donner lieu à la formation d'eau régale ou de ses éléments, ce qui eût provoqué la dissolution d'un peu de platine et la transformation du mélange binaire en un mélange pseudo-binaire. Après divers essais nous sommes parvenus à mettre au point une méthode fondée sur la pesée des gaz liquéfiés qui paraît appliquable avec les gaz facilement liquéfiables attaquant le mercure et le platine ; elle est relatée dans le chapitre II de ce mémoire.

Chapitre I.

Essais relatifs à la synthèse quantitative du chlorure de nitrosyle à basse température.

Essais préliminaires. — Ainsi qu'on l'a exposé, ces essais ont été entrepris dans le but d'effectuer un nouveau contrôle du poids atomique du chlore.

[1] Abegg, *Handbuch*, etc., t. III, 3 pp. 461, 526, 594 et a. d. s.
[2] Baume, C. R., 148, p. 1322 (1909) ; voir aussi : J. Ch. phys., t. 9, 1911.
[3] Baume et Perrot, C. R., 151, 528 (1910).

Digitized by Google

Les recherches furent donc conduites de façon à pouvoir peser exactement le chlore et le chlorure de nitrosyle obtenu. Nous avions compté d'autre part :

1) Sur le fait qu'en employant un excès de gaz NO on pouvait éviter tout excès de gaz Cl_2 dans le NOCl formé ;

2) Sur la possibilité de séparer ensuite, sans de trop grandes difficultés, l'excès de NO en raison même des différences considérables entre les points d'ébullition de ces divers gaz : — 153° pour NO, — 33°,6 pour Cl_2 et — 5°,6 pour NOCl.

Toutes les précautions avaient donc été prises pour donner à l'expérience une précision permettant de l'utiliser pour le contrôle du poids atomique du chlore.

En particulier, nous avions effectué quelques travaux préliminaires destinés à élucider quelques points assez importants à cet égard. Ces recherches visaient les difficultés suivantes :

1° L'emploi d'une graisse à robinets inattaquable par le chlore et le chlorure de nitrosyle et ne durcissant pas à la longue était indispensable.

Nous avons essayé, dans ce but, diverses matières organiques telles que paraffine, paraffine et stéarine en différentes proportions[1], cire d'abeille, etc., en les traitant préalablement par le chlore.

Malheureusement les produits ainsi obtenus durcissaient toujours rapidement ce qui rendait toute manœuvre des robinets impossible[2]. Le lubrifiant préparé d'après un procédé analogue à celui indiqué par Leduc[3] s'est trouvé avoir les qualités désirables. Il a été obtenu en traitant un mélange de deux parties de paraffine et une partie de vaseline par un courant

[1] Guye et Fluss, J. Ch. phys., Genève, t. VI, p. 756 (1908).

[2] Cette difficulté était encore accrue du fait que la tension du gaz NOCl dans nos ampoules étant de 6-7 atm., nos robinets étaient munis de pinces de serrage.

[3] Leduc, Ann. Ch. ph. (7), XV, p. 39 (1898).

Digitized by Google

de chlore sec à 200° environ pendant une journée, et en faisant ensuite le vide sur ce produit brut maintenu à cette température.

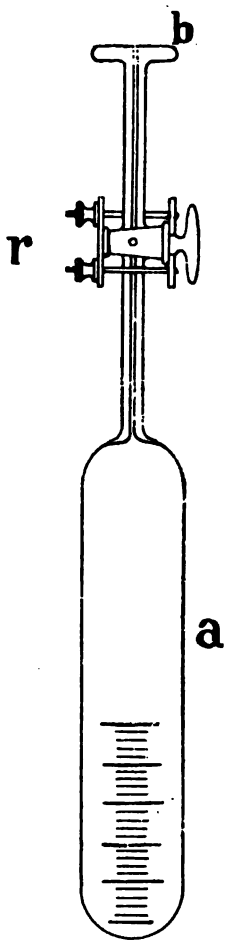


Fig. 1.

2° Il était aussi indispensable de pouvoir peser les gaz liquéfiés dans des ampoules à robinets parfaitement étanches. Celles-ci ne pouvaient non plus être raccordées aux canalisations au moyen de tubes en caoutchouc avec ligatures métalliques. Nous avons donc utilisé le raccord plat *b* (l'ampoule est représentée par la fig. 1) rendu étanche par lubrification au moyen de la graisse à robinet inattaquable décrite plus haut, et par serrage au moyen d'une pince à vis en laiton en usage depuis plusieurs années au laboratoire; celle-ci est représentée, en deux positions différentes, dans les fig. 2 et 3; on la voit en place dans les fig. 5 et 7 (j, j_1).

Les divisions tracées sur la partie inférieure de l'ampoule (en *a* fig. 1) permettent d'évaluer approximativement le volume occupé par le gaz liquéfié et, par suite, son poids. Le robinet était muni d'une pince de serrage[1] permettant de conserver sans perte de poids appréciable le chlore et le chlorure de nitrosyle à la température de la chambre pendant toute la durée des pesées. Ces dernières ont été effectuées avec des contrepoids de même verre et de même volume après deux heures de repos environ[2].

[1] Celles-ci sont aussi depuis quelque temps en usage dans le laboratoire; leur description se trouve dans le J. Ch. phys., Genève, t. VIII, p. 503 (1910).

[2] Ce temps avait été jugé suffisant pour nos premières expériences; nous l'aurions

Digitized by Google

3°. La séparation complète de l'excès d'oxyde azotique contenu dans le NOCl, sans entraînement de ce dernier, était enfin une condition essentielle.

A la suite de quelques essais préliminaires, nous avons constaté qu'il ne peut être réalisé que si l'ampoule contenant le mélange de NOCl et de NO est entièrement immergée dans une enceinte à température maintenue entre — 160° et — 150°. Si ces conditions ne sont pas remplies, des quantités appréciables

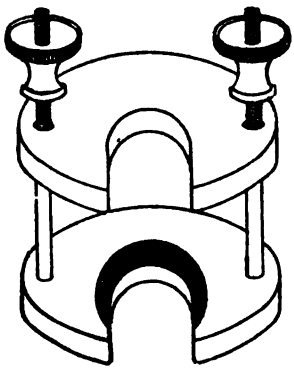


Fig. 2.

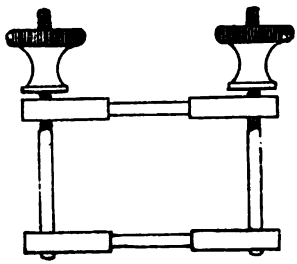


Fig. 3.

de produits chlorés solidifiés, qui restent toujours adhérentes aux parois supérieures, se volatilisent, ainsi qu'on le constate en faisant barboter les gaz entraînés à travers une solution de nitrate d'argent. Pour maintenir cette température de — 160° à — 150° nous avons utilisé un bain de pentane (produit de Kahlbaum désigné « Pentane pour thermomètre »), refroidi à la température voulue (v. fig. 4).

L'ampoule à peser A contenant les gaz liquéfiés dont on veut enlever l'excès de NO plonge dans une éprouvette C remplie de pentane refroidi. Cette éprouvette fait corps avec l'appareil au

naturellement prolongé, si nous avions procédé à des déterminations atomiques définitives.

Digitized by Google

moyen d'un bouchon en liège K percé de deux orifices permettant le passage de l'agitateur *a* et du thermomètre T. Le bain est immergé dans une éprouvette Dewar contenant elle-même

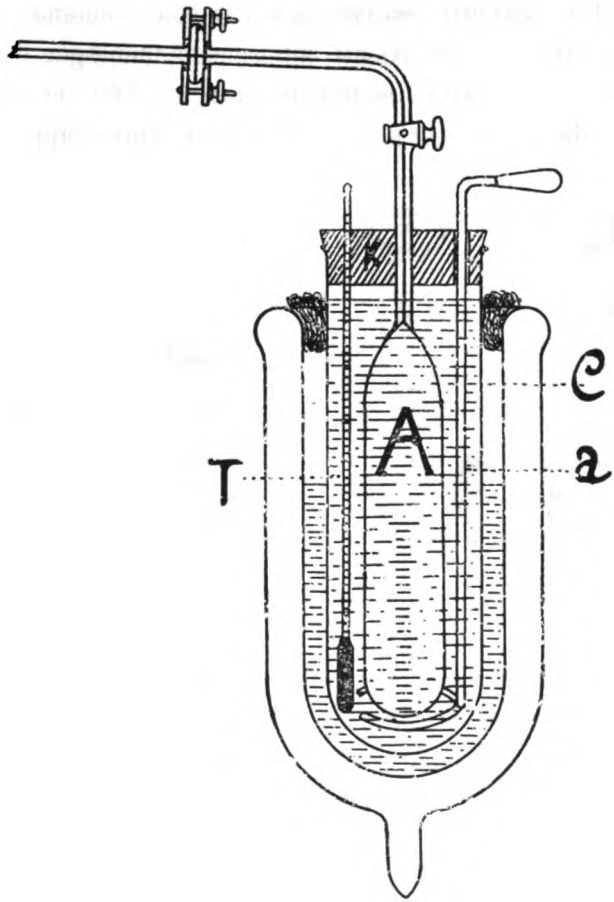


Fig. 4.

de l'air liquide. Ce dispositif permet de maintenir une température ne variant que de 2° à 3° pendant 2-3 heures entre des températures extrêmes comprises entre — 160° et — 130°, à condition d'agiter continuellement le pentane et de régler de temps en temps la position de l'éprouvette Dewar.

Digitized by Google

Synthèse du chlorure de nitrosyle. 1re méthode : description de l'appareil et marche de l'expérience. — L'appareil employé est représenté par la fig. 5 ; il est entièrement construit en verre soudé[1]. Il comprend : 1° un premier système d'ampoules *(f, f_1)* pour la purification par distillation fractionnée du gaz NO provenant lui-même des appareils générateurs placés à la gauche de ces ampoules ;

2° un second système d'ampoules *(p, p_1)* pour la purification du chlore préparé dans les appareils générateurs à la gauche de ces ampoules.

3° les ampoules amovibles *a* et *k* servant à la pesée des gaz Cl_2 et NOCl.

La purification des gaz par distillation fractionnée a été si souvent décrite que nous ne nous y arrêterons pas, si ce n'est pour dire que chaque gaz préalablement séché par circulation à travers des tubes à P_2O_5 a été liquéfié et soumis à 4-5 distillations fractionnées au moins.

Les deux gaz avaient été préparés, l'un (le chlore) par l'action de HCl concentré sur du permanganate de potassium (méthode de Græbe)[2] ; l'autre (l'oxyde azotique) par l'action de l'acide sulfurique sur une solution de nitrite de soude (10 %)[3]. La figure indique les purifications chimiques auxquelles ils ont été soumis.

Une fois purifiés par distillation fractionnée, ils sont rassemblés dans les ampoules p_1 et f_1 immergées dans l'air liquide.

L'ampoule *a* dans laquelle on fait d'abord passer une certaine quantité de chlore très pur est pesée avant l'expérience ; il en est de même de l'ampoule K dans laquelle le chlorure de

[1] Pour simplifier le dessin des figures, les robinets sont dessinés à angle droit sur les tubes qui les portent. En réalité nous avons fait usage de robinets rodés Geissler (nouveau modèle) un peu inclinés sur les tubes.

[2] Græbe, Chem. Ber., 35, 43 (1902).

[3] Guye et Davila, *Recherches expérimentales sur les propriétés physico-chimiques de quelques gaz*, p. 627.

Digitized by Google

nitrosyle doit se former; elle est donc pesée complètement vide de tout gaz.

Les deux ampoules K et *a* ayant été mises en place, on condense dans l'ampoule K 1,7 — 1,5 cm³ de NO pur (ce qui correspond à plus de 1,5 gr. en admettant que la densité du gaz liquéfié soit égale à l'unité). On met ensuite l'ampoule *a* en communication avec l'ampoule K en ouvrant le robinet *r*, après avoir fait le vide dans toute la canalisation et fermé les robinets $r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6$.

En chauffant modérément l'ampoule *a* avec la main, on fait passer le chlore dans l'ampoule K. Pour être certain d'opérer avec un excès de gaz NO on condense seulement 0,4-0,5 cm³ soit 0,6-0,8 gr., si l'on adopte pour densité du chlore le nombre 1,6 (Knietsch)[1]. Bien entendu, pendant toute la durée de cette opération, l'ampoule K reste immergée dans l'air liquide.

Les deux gaz ainsi mis en présence à très basse température se solidifient immédiatement; la réaction entre eux est lente; elle paraît surtout se produire dans les phases liquides et gazeuses. C'est pourquoi après avoir fermé le robinet *r*, on enlève le bain d'air liquide autour de l'ampoule K, on fait passer le mélange des deux gaz (en les fondant) par distillation dans l'ampoule auxiliaire *d* et on les condense ensuite à nouveau en K.

On répète la même opération encore deux fois pour assurer une réaction aussi complète que possible entre les deux corps NO et Cl. Cette réaction est facile à suivre par la variation caractéristique des colorations auxquelles elle donne lieu : le chlore, jaune à l'état liquide, devient presque incolore au-dessous de son point de fusion (— 94°,4); l'oxyde azotique est légèrement teinté de bleu turquoise; enfin le chlorure de nitrosyle rouge sang à l'état liquide, pâlit à mesure que la température baisse et devient presque jaune paille lorsqu'il est solide à la

[1] LANDOLT, Phys. Chem. Tabellen (1905).

Digitized by Google

température de l'air liquide. Au début de la réaction entre les gaz NO et Cl_2, on observe des stries rouges caractéristiques dues à la formation du NOCl.

Il convient de remarquer que nous n'avions à craindre aucune perte de substance. En effet, notre appareil était absolument étanche; le chlore ainsi que le chlorure de nitrosyle ont à la température de l'air liquide une tension de vapeur absolument négligeable, ce qui rend leur condensation complète et, enfin, ils n'exercent à cette température aucune action chimique appréciable sur le verre [1].

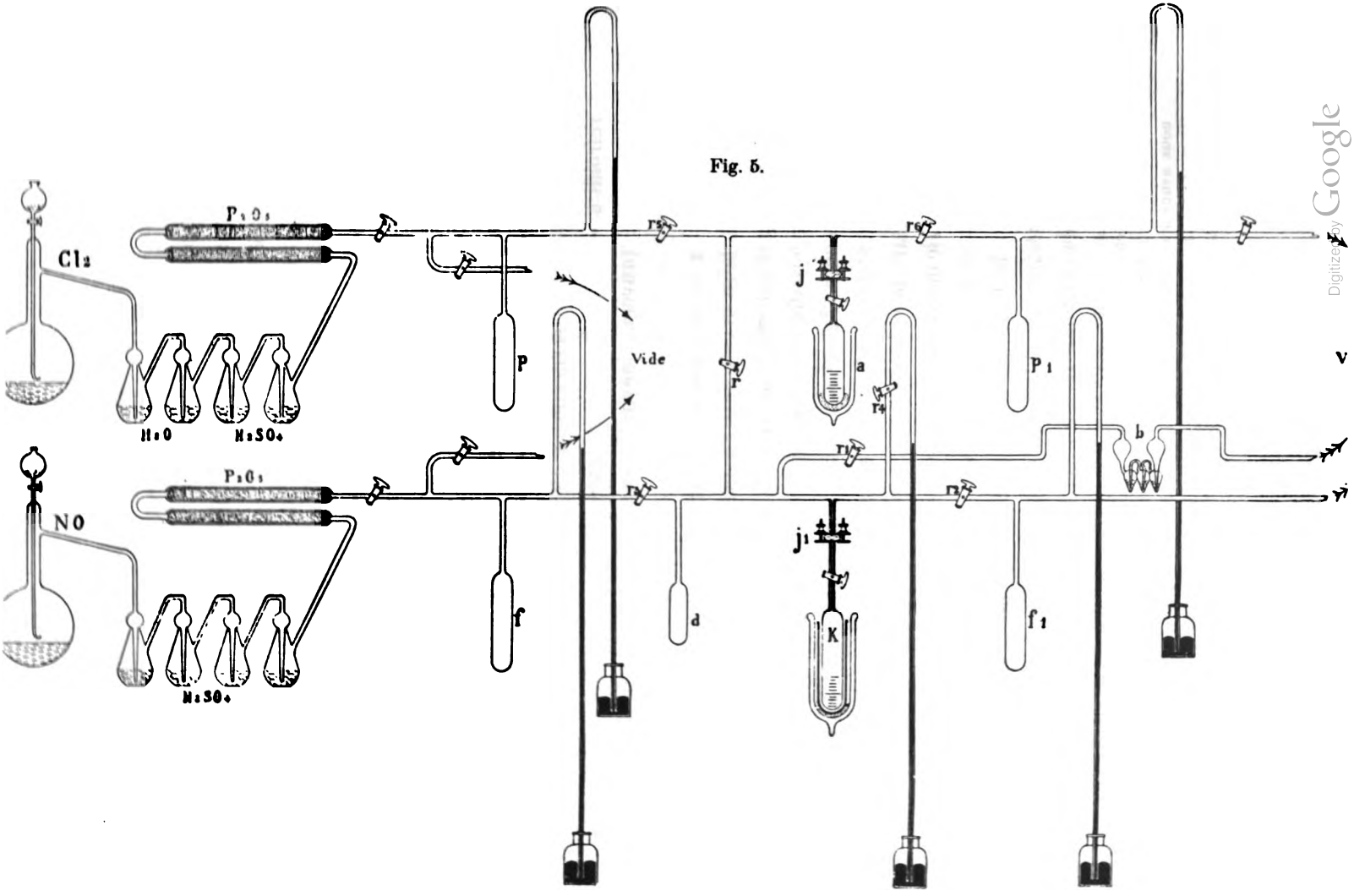
La réaction entre les gaz NO et Cl étant considérée comme achevée, on procède au dégagement de l'excès de l'oxyde azotique. A cet effet l'éprouvette Dewar est remplacée par le bain à pentane décrit précédemment. Ce dernier est préalablement refroidi à — 165° pour éviter toute ébullition brusque de gaz NO, ce qui provoque inévitablement un entraînement de gaz NOCl.

Lorsque la tension des gaz liquéfiés atteint 80-100 mm., on commence à faire le vide dans l'ampoule au moyen d'une trompe à eau, les gaz enlevés étant ainsi entraînés à travers le barboteur Liebig *b* renfermant une solution de nitrate d'argent. A la fin, pour rendre l'élimination du gaz NO complète, on élève graduellement la température du bain jusqu'à — 140° en continuant à faire le vide. On considère que la séparation est complète quand le manomètre n'indique plus de pression appréciable. Ce résultat est généralement atteint au bout de deux heures. Si l'opération a bien marché, on ne voit dans le barboteur *b* aucune trace de précipité de chlorure d'argent. Il ne reste qu'à fermer le robinet de l'ampoule K et à peser cette dernière.

[1] Le fait a été démontré pour le chlore par MM. Dixon et Edgar, Phil. Trans. A., vol. 205, p. 198; en ce qui concerne le gaz NOCl toujours très sec sur lequel nous avons opéré, on a constaté que l'appareil de verre qui a servi pendant plus d'un mois à la pesée de ce gaz ne présentait aucune altération; il en était de même dans les expériences de Guye et Fluss.

Digitized by Google

Fig. 5.



Digitized by Google

Voici les résultats de deux expériences effectuées dans les conditions décrites, conditions qui sont évidemment un peu délicates à réaliser ; ces deux expériences avaient été précédées de divers essais dans lesquels certains détails avaient laissé à désirer.

TABLEAU I.

Quantité de chlore en grammes.	Quantité de NOCl obtenu en gr.	% de chlore dans le NOCl obtenu.
0,9294	1,5960	58,2
0,6524	1,1529	56,6
	moyenne	57,4

Théoriquement la quantité de chlore correspondant à la formule NOCl devait être de 54,15 %.

Les deux analyses indiquent donc un excès de 3 à 4 %. Ce fait est assez inattendu étant donné que nous avions fait réagir le chlore avec un excès de bioxyde d'azote. Il nous a donc paru intéressant d'effectuer la même synthèse dans des conditions un peu différentes.

Synthèse du chlorure de nitrosyle. 2me méthode : description de l'appareil et marche de l'expérience. — L'appareil employé construit en verre soudé est représenté par la fig. 6. Il comprend le ballon C (capacité 3,5 l.) destiné à recueillir le gaz NO pur, le manomètre P et l'ampoule à peser A. Nous n'avons pas indiqué les parties de l'appareil servant à la préparation des gaz, le dessin étant schématique.

L'ampoule A ayant été pesée vide de tout gaz, puis avec du chlore (environ 0,45-0,82 gr.), est mise en place ainsi que l'indique fig. 6.

Le ballon C contient du gaz NO purifié avec soin par distillation fractionnée. Après avoir plongé l'ampoule dans un mélange réfrigérant (neige carbonique et éther), on met le ballon en communication avec cette dernière en ouvrant le robinet r, et, de temps en temps, le robinet r_1, au fur et à mesure que l'absor-

Digitized by Google

ption se produit (robinets r_2, r_3, fermés) ; celle-ci est facile à suivre d'après les indications du manomètre P.

La diffusion du chlore ou du chlorure de nitrosyle n'était pas à craindre, car les canalisations avaient été construites avec des

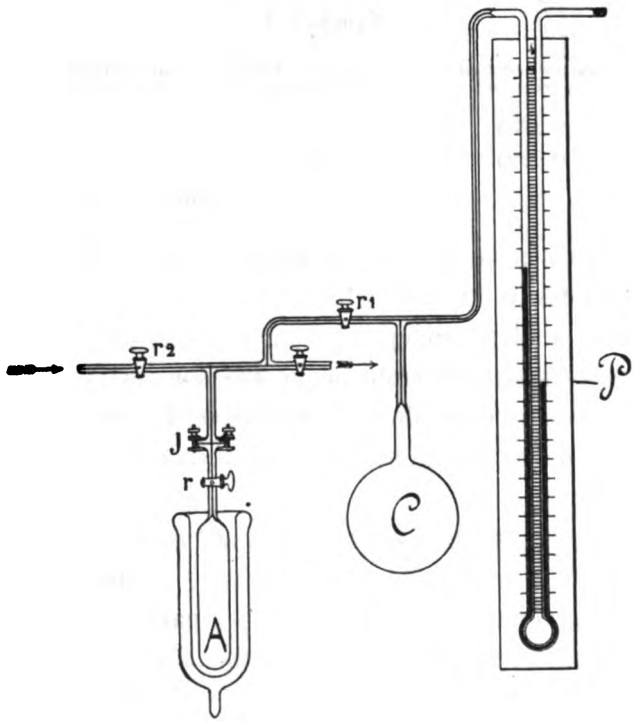


Fig. 6.

tubes de petit diamètre intérieur (1 mm.); en outre la pression dans le ballon C était toujours supérieure à celle qui régnait dans l'ampoule A.

Au bout de deux heures, l'absorption de l'oxyde azotique cesse ; il n'y a plus formation de NOCl, la pression indiquée par le manomètre reste constante. A ce moment on ferme le robinet r, et on effectue ensuite la pesée de l'ampoule avec les précautions habituelles.

Digitized by Google

Toutefois il y a lieu de déduire du poids de NOCl obtenu le poids de NO gazeux restant dans l'ampoule : connaissant la pression et la température au moment de la fermeture du robinet *r* ainsi que le volume de l'ampoule, celui-ci peut être évalué avec une exactitude suffisante ; ce poids était d'ailleurs de 0,0134 gr. pour la première analyse et 0,0109 gr. pour la seconde.

Nous donnons ci-dessous les résultats de deux analyses effectuées dans les conditions décrites et toutes corrections faites :

TABLEAU II.

Quantité de chlore en grammes.	Quantité de NOCl obtenu en grammes.	% de chlore dans le NOCl contenu.
0,4566	0,7957	57,37
0,8265	1,4398	57,40
	moyenne	57,4

Comme le montrent ces deux analyses concordantes, l'excès du chlore est à peu de chose près celui que nous avions constaté dans les expériences précédentes ; et pourtant la synthèse a été effectuée à —80° au lieu de —150°, et la combinaison des deux gaz a été réalisée d'une façon diamétralement opposée, c'est-à-dire en opérant toujours en présence d'un excès de chlore.

Conclusion. — Contrairement à ce qu'on pouvait prévoir, la synthèse directe du chlorure de nitrosyle par la réaction de Gay-Lussac effectuée à —80° ou à —150°, en présence d'un excès d'oxyde azotique ou d'un excès de chlore, conduit toujours à un produit brut contenant un excès de chlore.

Par contre, les travaux antérieurs sur l'analyse du chlorure de nitrosyle purifié par distillation et cristallisation fractionnées démontrent que le corps répond exactement à la formule NOCl, fait qui a été confirmé depuis par des analyses inédites faites dans ce Laboratoire par Mlle Pilkoff en dosant le chlore comme

Digitized by Google

chlorure d'argent par voie humide. L'existence de composés tels que $NOCl_2$, décrits dans les anciens mémoires, ayant été démontrée inexacte par les travaux de Tilden[1] et de Goldschmit[2], qui considèrent le prétendu composé $NOCl_2$ comme une simple dissolution du chlore dans le chlorure de nitrosyle, nous pouvions nous demander si nos résultats n'indiquent pas la présence, aux basses températures, d'un produit d'addition entre le chlorure de nitrosyle et le chlore, produit évidemment instable aux températures élevées.

Seule l'analyse thermique devait permettre de se prononcer sur ce point. C'est pourquoi nous avons entrepris les expériences consignées dans le chapitre suivant[3].

Chapitre II.

Courbe de fusion du mélange binaire $NOCl + Cl_2$.

Considérations générales. — Van Heteren[4] a signalé la solubilité réciproque des deux gaz, mais il n'a pu, dans les conditions où il opérait, se prononcer pour ou contre l'existence d'une combinaison.

[1] Tilden, J. Chem. Soc., 27, p. 634 (1874).

[2] Goldschmidt, Liebig's Annal., 205, p. 372 (1880).

[3] En achevant la rédaction de ce mémoire nous reconnaissons qu'il nous vient encore à l'esprit un petit doute sur les conditions dans lesquelles a été effectuée la synthèse du NOCl. En effet, on pourrait peut-être nous objecter que l'excès de chlore trouvé par la première méthode résulte du fait que ce gaz toujours saisi en quelque sorte par le refroidissement trop brusque ne réagit qu'incomplètement à ces basses températures avec le bioxyde d'azote. Nous nous réservons donc de revenir ultérieurement sur ce point par des expériences directes.

[4] Van Heteren, Z. An. Ch., 22, p. 277 (1900).

N. B. — Par suite d'une erreur de transcription de notes bibliographiques il a été indiqué dans le mémoire sur l'analyse du chlorure de nitrosyle (*loc. cit.*, p. 739) que M. Van Heteren aurait reconnu que le système $NOCl + Cl_2$ ne donne lieu à aucune combinaison ; cette indication doit être rectifiée : cet auteur ne se prononce pas sur ce point.

Digitized by Google

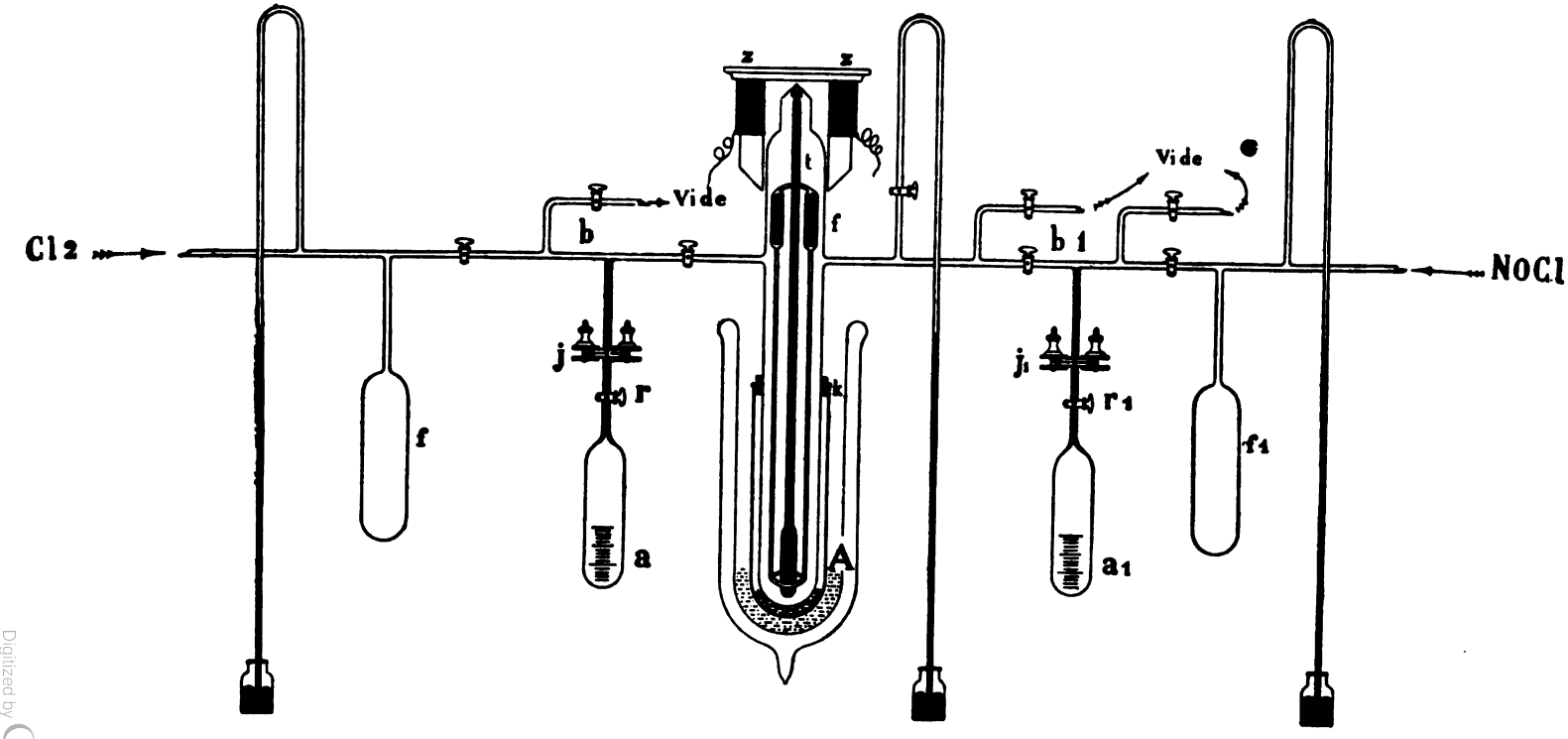


Fig. 7.

Digitized by Google

L'établissement de la courbe de congélation présentait certaines difficultés expérimentales qu'il convient d'abord de rappeler.

Ainsi qu'on l'a indiqué dans l'introduction de ce mémoire, on ne pouvait employer le dispositif adopté par M. Baume pour la détermination des points de congélation des mélanges gazeux, car les deux corps à étudier, NOCl et Cl_2, attaquent le mercure des manomètres; ils attaquent aussi les parties métalliques de l'appareil agitateur: enfin, les ligatures en caoutchouc doivent être complètement exclues.

Nous devions donc opérer avec un appareil dont tous les éléments seraient de verre.

Obligés ainsi de renoncer à déterminer volumétriquement les gaz constituant chacun des mélanges binaires étudiés, nous avons procédé par pesées des gaz liquéfiés dans les ampoules décrites dans le chapitre précédent; ce mode de faire avait été employé avec succès pour la pesée du gaz NO_2, au cours de recherches encore inédites exécutées antérieurement dans ce Laboratoire, soit par M. Scheuer, soit par M. Breithaupt, sur des mélanges binaires formés par divers dérivés benzéniques et le peroxyde d'azote.

Appareil. — Il est représenté par la fig. 7.

Il comprend un appareil cryoscopique A muni de deux tubulures latérales coudées contre lesquelles viennent s'adapter les deux ampoules à peser les gaz liquéfiés : a, a_1.

Dans l'appareil lui-même on a logé :

1) Un thermomètre à pentane T suspendu intérieurement à l'aide d'un crochet en verre soudé. Son point zéro avait été vérifié, et la correction de la colonne émergente avait été déterminée en utilisant des substances à point de fusion connu : anhydride sulfureux, chlorure de méthyle, neige carbonique et éther, etc.[1]

[1] L. Perrot, Arch. des Sc. ph. nat., Genève, XXVIII, p. 390 (1909).

Digitized by Google

2) Un agitateur en verre à deux branches; à l'intérieur de chacune d'elles on a logé en *f*, dans la partie supérieure, une tige de fer. Pour donner à l'agitateur un mouvement de va-et-vient de bas en haut, on a disposé extérieurement au tube cryoscopique un électro-aimant ZZ′, dans lequel circule un courant de 1,5 amp. et 8 v., interrompu à intervalles réguliers à l'aide d'un métronome. Ce dispositif à agitation magnétique a été recommandé pour la première fois par M. Beckmann [1]; il a été utilisé avec succès par MM. Baume et Perrot, au cours de leurs recherches déjà citées. Toutefois, nous avons remplacé le métronome

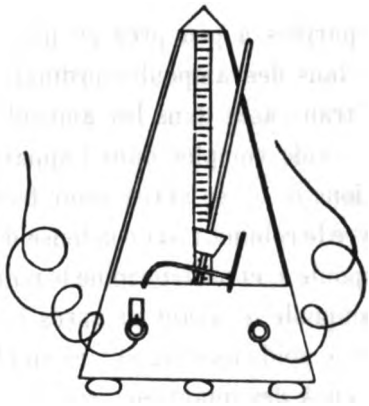


Fig. 8.

spécial, construit sur les indications de M. Beckmann, par un métronome ordinaire préalablement muni d'un petit interrupteur à mercure, visible sur la fig. 8.

Le mouvement de l'agitateur est très régulier, à condition de prendre une masse de fer suffisamment grande; dans notre cas nous avions 2,3 gr. de fer, le poids total de l'agitateur avec fer compris étant de 6 gr.

Ajoutons enfin qu'une éprouvette-manchon K entoure l'appareil A pour éviter un trop brusque refroidissement; un peu de

[1] Beckmann, Z. phys. Chem., 21, 243 (1896).

Digitized by Google

$CaCl_2$ introduit au fond de cet éprouvette prévient la formation du givre sur les parois extérieures.

Marche de l'expérience. — Le chlore a été préparé de la même manière que précédemment. Le chlorure de nitrosyle a été obtenu par union directe des gaz NO et Cl_2 purifiés. Le produit brut était ensuite purifié par distillation fractionnée; les manomètres à mercure indiqués à droite et à gauche de la figure ont servi à suivre cette purification; le mercure était recouvert d'une goutte d'acide phosphorique très sirupeux. La pureté des gaz a été contrôlée par la détermination des points de congélation.

Les deux gaz, purifiés à peu près en même temps, ont été d'abord recueillis dans des ampoules ordinaires (f, f_1, fig. 7). De là, ils ont été transvasés dans les ampoules à peser a, a_1. Après avoir fait le vide complet dans l'appareil A, ainsi que dans les canalisations b, b', et après avoir fermé le robinet du manomètre, on ouvre le robinet r, on condense de a en A le chlore contenu dans l'ampoule a, et on détermine le point de congélation.

La pesée de l'ampoule a, avant et après la condensation du chlore en A, donne le poids total du chlore employé. Il faut alors ajouter au chlore en A des quantités croissantes et connues de NOCl, ce que l'on réalise par des condensations successives de ce dernier de l'ampoule a^1 dans le vase A; l'ampoule à chlorure de nitrosyle étant pesée entre chacune de ces opérations, le robinet r' qu'il faut manœuvrer dans ce cas, ne doit être ouvert qu'après avoir préalablement congelé le gaz en A au moyen de l'air liquide; en outre, pour éviter un passage trop brusque du gaz NOCl dans l'ampoule A, l'ampoule a' est maintenue à —80° environ (neige carbonique et éther); les divisions extérieures tracées sur l'ampoule permettent d'ailleurs de déterminer approximativement les quantités de gaz NOCl à faire passer chaque fois dans le vase A.

Nous avons obtenu ainsi toute la partie de la courbe de fusion

Digitized by Google

comprise entre les proportions centésimales de NOCl de 0 °/₀ à 44,5 °/₀.

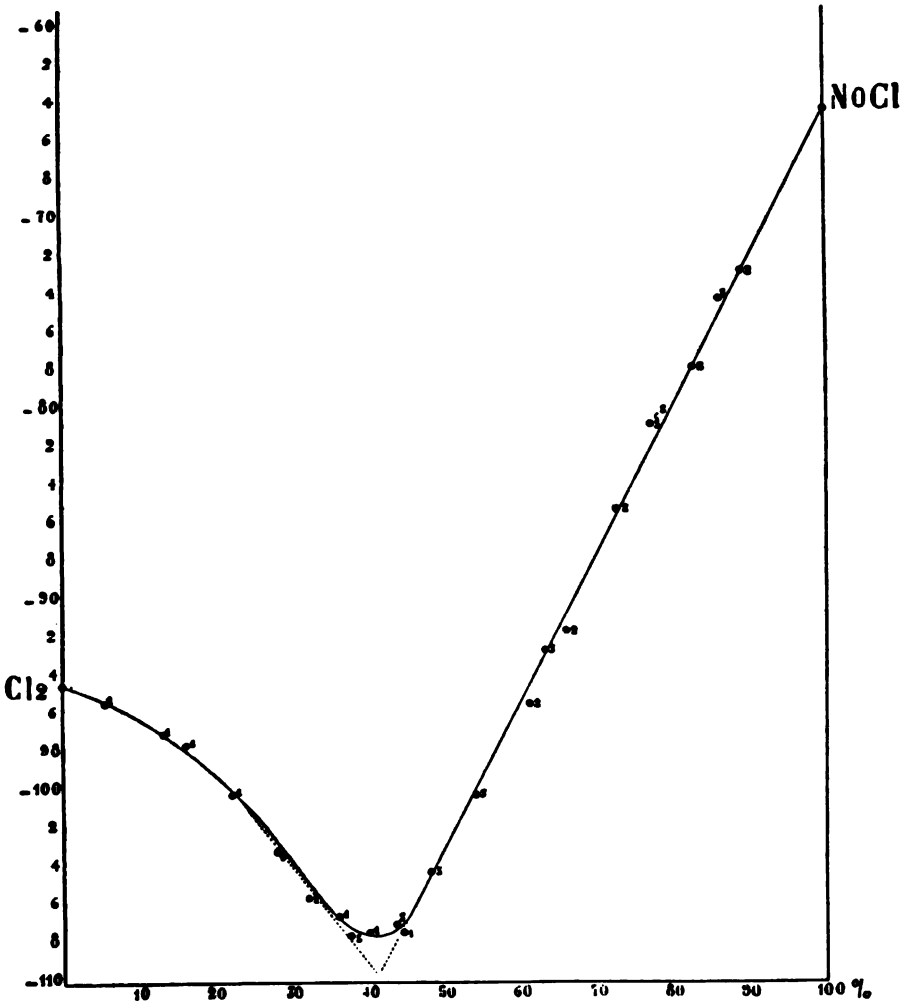


Fig. 9.

Pour l'autre partie de la courbe, on a opéré en sens inverse; tout le chlorure de nitrosyle pesé dans l'ampoule a^1 a été d'abord transvasé dans le vase A, puis l'on y a fait passer des quantités

Digitized by Google

croissantes et régulièrement pesées de chlore à partir de l'ampoule *a*.

La valeur admise comme température de fusion de chaque mélange est égale à la moyenne entre la température d'apparition des cristaux (par refroidissement) et celle de leur disparition (par réchauffement).

Le mélange étant toujours fortement coloré en jaune rouge ou en rouge, l'observation de la formation et de l'apparition des cristaux est un peu moins nette qu'avec des liquides incolores. Dans la partie utilisée du thermomètre, la longueur du degré est d'environ 1,2 mm.; les lectures se faisant à la loupe, on peut estimer environ 0°,1-0°,2; mais, en raison de l'ensemble des causes d'erreurs, nous ne pensons pas que la précision absolue des lectures de températures dépasse 1°; par contre, la précision relative d'un point à un autre de la courbe atteint 0°,5.

Résultats. — Ceux-ci sont consignés dans le tableau suivant, dans lequel

a exprime la teneur de NOCl en grammes dans 100 gr. de mélange.

M » la teneur moléculaire de NOCl par rapport à 100 molécules-mélange.

t_1 » température observée du point d'apparition des cristaux.

t_2 » température observée du point de disparition des cristaux.

Δ » correction pour la colonne émergente.

T » température de fusion.

TABLEAU III.

a	M	t_1	t_2	Δ	T
chlore pur	0,0	— 90,3	— 90,0	— 4,2	— 94,4
5,36	5,8	91,4		4,1	95,5
12,80	13,7	93,0		4,0	97,0
16,15	17,3	93,7	93,35	3,9	97,5

Digitized by Google

TABLEAU III *(suite).*

a	M	t_1	t_2	A	T
22,03	23,45	— 96,5	— 96,7	— 3,7	— 100,3
27,78	29,43	100,2	99,9	3,2	103,3
32,08	33,86	102,8	102,4	3,0	105,6
36,21	38,10	104,0	103,2	2,9	106,5
37,60	39,52	104,5	105,5	2,7	107,7
40,54	42,50	105,3	104,1	2,7	107,4
43,50	45,48	104,1	104,4	2,8	107,0
44,36	46,36	105,5	103,8	2,7	107,4
48,41	50,43	101,2	99,8	3,2	104,2
54,55	56,54	96,5	96,4	3,7	100,1
61,33	63,23	91,7	91,2	4,0	95,5
63,15	65,02	88,3	87,7	4,5	92,5
66,28	68,07	87,1	87,1	4,5	91,6
72,73	74,24	79,7	80,1	5,2	85,1
76,79	78,20	75,5	74,8	5,7	80,8
78,21	79,55	74,9	74,8	5,5	80,4
83,03	84,13	71,7	71,8	6,0	77,7
87,20	88,07	68,2	67,5	6,3	74,1
89,65	90,37	66,4	66,5	6,5	73,0
(chlorure de nitrosyle pur)	100,00	— 57,5	— 57,5	6,5	64,5

Ces mesures qui ont servi à construire le diagramme représenté par la fig. 9 ont été faites en trois séries, l'une pour la branche gauche de la courbe (0 — 40 %), l'autre pour la branche droite, et la troisième pour la même branche à titre de contrôle. Les points obtenus sont accompagnés sur le diagramme des nos 1, 2, 3 se rapportant aux séries auxquelles ils appartiennent.

Au total 24 points ont été déterminés [1].

Nous avons relié par une courbe continue, tracée de sentiment,

[1] En raison des valeurs très voisines des poids moléculaires des corps NOCl et Cl_2 (65,46 et 70,9) le diagramme en fonction des concentrations moléculaires serait très voisin de celui établi en fonction des proportions centésimales; nous avons donc jugé inutile de le transcrire ici.

Digitized by Google

les diverses observations telles qu'elles sont données par l'expérience; dans le voisinage du minimum, nous avons indiqué par un trait pointillé la position de l'eutectique qui résulterait du prolongement des deux parties presque droites de la courbe; cet eutectique serait donc situé à 2° environ au-dessous des points de congélation les plus bas donnés par l'observation; cette différence dépasse l'erreur relative probable entre deux observations successives dans cette région.

Nous croyons donc pouvoir affirmer qu'elle est réelle, de sorte qu'au lieu d'un eutectique franchement accusé les deux branches de la courbe se réunissent bien par une sorte de palier faiblement incurvé comme l'indique le trait plein du diagramme. Ce fait peut être interprété comme étant l'indice de l'existence à basse température d'une combinaison très instable entre le chlorure de nitrosyle et le chlore, correspondant approximativement au rapport NOCl : Cl_2, mais il convient d'insister sur la nature très instable d'une telle combinaison ainsi que sur son état très fortement dissocié, déjà à — 107°, ce qui expliquerait d'ailleurs la possibilité d'obtenir le chlorure de nitrosyle pur par distillation et cristallisation fractionnées aux températures plus élevées.

Conclusion.

Nous avons montré qu'à basse température le chlore et l'oxyde azotique s'unissent pour former du chlorure de nitrosyle contenant toujours un excès appréciable de chlore. Le fait a été observé soit lorsqu'on prépare le chlorure de nitrosyle à — 150° en opérant avec un excès d'oxyde azotique, soit lorsqu'on l'obtient à — 80° en usant d'un excès de chlore. Il en résulte que la synthèse directe du chlorure de nitrosyle ne peut être employée pour la détermination du poids atomique du chlore, du moins dans les conditions où nous avons opéré.

Digitized by Google

Nous en avons conclu qu'une combinaison d'addition devait probablement se former à très basse température entre le chlorure de nitrosyle et le chlore. Celle-ci a été recherchée par l'analyse thermique fondée sur la détermination de la courbe de congélation des mélanges formés par le système binaire NOCl + Cl_2.

De fait, l'étude de cette courbe nous a révélé la présence d'un palier incurvé dans le voisinage du point eutectique qui peut être considéré comme l'indice probable d'une combinaison instable, très fortement dissociée déjà à — 107° environ, et dont la composition répond approximativement au rapport NOCl : Cl_2.

Ces dernières expériences nous ont fourni l'occasion de mettre au point la technique expérimentale particulière de l'analyse thermique dans le cas de deux gaz liquéfiables attaquant tous deux le mercure et le platine.

L'appareil que nous avons utilisé dans ce but, construit entièrement en verre soudé, avec agitateur magnétique à masse de fer noyée dans le verre, nous a donné toute satisfaction.

Une partie du matériel utilisé pour ces recherches a été acquise grâce à une allocation de l' « Elisabeth Thompson Science Fund » aux Etats-Unis.

Genève, Laboratoire de Chimie théorique de l'Université.
Novembre 1910.

Digitized by Google

ÉTUDE DU SYSTÈME : PROPYLBENZÈNE — TRICHLORURE D'ANTIMOINE [1]

PAR M.

B. N. MENSCHUTKIN.

Le système « propylbenzène — trichlorure d'antimoine » est un des nombreux systèmes binaires formés par un hydrocarbure aromatique et l'antimoine trihalogéné dont je poursuis l'investigation par analyse thermique; j'espère pouvoir publier les résultats de ces recherches dans quelques semaines. Le système en question m'a paru mériter une description spéciale, parce qu'il présente quelques particularités intéressantes.

La température de fusion des mélanges du trichlorure d'antimoine et du propylbenzène fut observée dans les conditions ordinaires des déterminations cryoscopiques; pour les températures inférieures à —15° un thermomètre à toluène (dont les indications ont été soigneusement vérifiées) fut employé. Comme il s'agissait d'observer l'allure relative des courbes de fusion pour déceler le nombre et la composition des combinaisons moléculaires, je ne cherchais pas à déterminer les températures absolues; l'erreur pour les températures au-dessus de —40° est moins de 1°, pour les températures plus basses pas plus de 2°. Pour éviter, autant que possible, les erreurs (de surfusion, etc.), les observations ont été répétées pour chaque courbe deux

[1] Mémoire transmis le 17 janvier 1911 par le Conseil de la Société de Chimie physique.

Digitized by Google

ou trois fois avec des mélanges nouvellement préparés; en tout pour déterminer le diagramme du système étudié, 86 expériences ont été effectuées. Tous les mélanges ont été toujours préparés par pesée des composants : propylbenzène, préparé dans notre laboratoire, soigneusement rectifié (point d'ébullition 157°, pression 765 mm.), conservé sur le sodium métallique, et le trichlorure d'antimoine, dont le point de fusion était de 73°.

Si on ajoute des quantités croissantes de propylbenzène au trichlorure d'antimoine, le point de fusion de celui-ci s'abaisse et nous obtenons la courbe II (fig. 1), dont la phase solide est le trichlorure; cette courbe se laisse prolonger jusqu'à 1°, son point terminus : à partir de ce point on observe la courbe I et les mélanges du $SbCl_3$ et $C_6H_5C_3H_7$ déposent par refroidissement au-dessous de leur point de fusion, le long de cette courbe, des cristaux de la combinaison moléculaire $SbCl_3 . C_6H_5C_3H_7$. Le maximum de la courbe I, à + 1°,5, correspond au point de fusion de cette combinaison. Les deux courbes II et I se croisent en un point eutectique (composition : 66,3 % du $SbCl_3$, d'où formule approximative $SbCl_3 . 0{,}98C_6H_5C_3H_7$); en refroidissant les mélanges contenant 98—67 % du trichlorure d'antimoine, dont les points de fusion sont situés sur la courbe II, on observe dans la marche descendante du thermometre des arrêts à + 1°, correspondants à ce point eutectique. La courbe I se laisse prolonger au delà du point eutectique par refroidissement lent des mélanges fondus contenant plus de 66,3 % du $SbCl_3$ par leur ensemencement avec des cristaux de la combinaison moléculaire.

Le propylbenzène ne cristallise pas; dans l'air liquide, au-dessous de — 100°, il devient visqueux et se solidifie sans cristalliser dans une masse transparente amorphe, dont il est impossible de déterminer le point de fusion. Mais en refroidissant dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther les solutions même très étendues du $SbCl_3$ dans le propylbenzène, ces

Digitized by Google

dernières déposent facilement des cristaux, évidemment de quelque combinaison moléculaire du trichlorure d'antimoine et du propylbenzène; il est donc possible d'observer les températures de cristallisation commençante de cette combinaison. Les résultats d'une série d'observations effectuées à des températures basses sont rapportés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

Composition du système									
$SbCl_3$ (grammes)	0,0346	0,1384		0,1860	0,2477	0,3382	0,4645	0,6009	
$C_6H_5C_3H_7$ (grammes)	1,5022	—		—	—	—	—	—	
Pourcentages en poids :									
$SbCl_3$	2,2	8,4		11,0	14,1	18,4	23,6	28,1	
$C_6H_5C_3H_7$	97,8	91,6		89,0	85,9	81,6	76,4	71,9	
Température de la cristallisation commençante :	— 67°	-32° et	-42°	— 36°	— 24°	— 18°	— 22°	-9° et	-18°
N° d'ordre	43	44	45	46	47	48	49	50	51

Ces résultats étaient assez surprenants, car, outre le fait qu'on observait pour une même solution deux températures différentes de cristallisation, l'augmentation graduelle de la concentration du trichlorure d'antimoine produisait des changements bizarres de la température de cristallisation commençante: au lieu de s'élever d'une façon continue, les températures se montraient tantôt plus élevées, tantôt plus basses ; dans deux expériences (48 et 51) une même température, — 18°, a été observée pour deux solutions de concentration différente.

Frappé de ces résultats, je répétais plusieurs fois les observations en employant des mélanges nouvellement préparés; mais c'était toujours la même chose. Ayant reporté les températures observées de cristallisation commençante sur le papier quadrillé, j'ai remarqué que ces points constituaient deux courbes différentes, à peu près parallèles l'une à l'autre : on observe évidemment, pour une cause quelconque, dans les dissolutions pro-

Digitized by Google

pylbenzéniques à concentration faible du $SbCl_3$ non pas, comme à l'ordinaire, les points d'une seule courbe, mais de deux courbes à la fois. Cela ne pouvait s'expliquer qu'en admettant l'existence de deux phases cristallines différentes — soit de deux combinaisons moléculaires différentes, soit de deux formes dimorphiques d'une même combinaison — qui se formaient l'une et l'autre, tour à tour, par refroidissement. Cette explication fut d'ailleurs confirmée par l'observation que la forme des cristaux est différente pour les deux solutions 50 et 51 (tableau 1).

Dès lors, il devint fort probable, qu'une des deux phases cristallines observées était identique avec la phase cristalline de la courbe I, c'est-à-dire avec la combinaison moléculaire $SbCl_3 . C_6H_5C_3H_7$, dont j'avais déjà étudié la dissolution dans le propylbenzène à des températures plus élevées : dans ce cas une des courbes observées à des températures basses devait être une partie de la courbe I. En poursuivant l'investigation avec des solutions contenant plus de 15 % du $SbCl_3$, je vis que ces solutions — contrairement aux solutions de moindre concentration — déposaient toujours par refroidissement des cristaux d'une seule espèce; le thermomètre accusait, en suivant l'augmentation de concentration du trichlorure d'antimoine, une marche ascendante régulière et les points observés se trouvaient sur le prolongement de la courbe inférieure obtenue à des températures basses. Quand la composition des solutions eut atteint celle que j'avais déjà obtenue, en partant du point eutectique ($SbCl_3 . C_6H_5C_3H_7$ — $SbCl_3$), la courbe inférieure se confondit avec la courbe I, représentant la solubilité de la combinaison $SbCl_3 . C_6H_5C_3H_7$; c'est donc cette combinaison qui constituait la phase cristalline d'une des courbes obtenues pour les solutions faibles à températures basses.

Quelle était donc la phase cristalline de l'autre courbe obtenue aussi, à des températures basses, pour des concentrations faibles en trichlorure d'antimoine? Elle pouvait être une forme

Digitized by Google

dimorphe de la combinaison $SbCl_3 . C_6H_5C_2H_7$, ou une autre combinaison moléculaire : dans ce dernier cas il était probable que cette autre combinaison avait la formule $2SbCl_3 . C_6H_5C_2H_7$, parce que dans quelques dizaines de systèmes trichlorure d'antimoine-hydrocarbure aromatique que j'avais étudiés avant d'aborder le système $SbCl_3$ — $C_6H_5C_2H_7$, j'ai presque toujours observé la formation de deux combinaisons moléculaires ayant, dans chaque cas, les formules $SbCl_3 . ArH$ et $2SbCl_3 . ArH$ (ArH = hydrocarbure aromatique). Seule l'expérience pouvait démontrer la nature de la phase cristalline en question.

Pour élucider ce point, j'ai essayé de prolonger la courbe supérieure observée avec les solutions à concentration faible en trichlorure d'antimoine. Un des mélanges qui montrait une température de cristallisation commençante plus élevée, c'est-à-dire correspondant à un point de cette courbe III, fut conservé dans l'acide carbonique solide : les cristaux, qui s'y étaient déposés, me servirent pour ensemencer les mélanges refroidis contenant des quantités toujours croissantes de $SbCl_3$. C'est ainsi que cette courbe III (voir fig. 1) put être réalisée avec des solutions contenant jusqu'à 70 % du trichlorure d'antimoine; elle coupe la courbe II à 8,5° (ce point distectique correspond à 68,2 % du $SbCl_3$, d'où la composition $SbCl_3 . 0,88C_6H_5C_2H_7$). Il est évident, que toutes les solutions contenant plus de 68,2 % de trichlorure d'antimoine, dont les températures de cristallisation, en phase solide, se trouvent sur la courbe III, sont en état d'équilibre instable (labile) par rapport à la phase cristalline de la courbe II, c'est-à-dire au trichlorure d'antimoine. Comme ce dernier cristallise à des températures plus élevées que la phase solide de la courbe III, il devient de plus en plus difficile de refroidir les solutions du trichlorure d'antimoine sans que celui-ci ne cristallise; pour les solutions contenant plus de 70 % de $SbCl_3$ on réussit encore, par refroidissement très lent, à les obtenir en état liquide à une température suffisamment basse pour

Digitized by Google

que la cristallisation de la phase solide correspondant à la courbe III soit possible. Mais au moment même où on les ensemence avec cette phase il se produit un dépôt abondant de cristaux de trichlorure d'antimoine et le thermomètre monte rapidement presque jusqu'à la température de cristallisation (le long de la courbe II).

Après avoir préparé une quantité plus grande des cristaux inconnus, je les plaçais sur une plaque poreuse sèche refroidie à — 10° pour en faire l'examen après absorption de la solution mère par la plaque. Ces cristaux étaient assez hygroscopiques, fondaient à + 9° - 10° avec décomposition, en donnant le trichlorure d'antimoine et sa solution propylbenzénique; en chauffant ce mélange, tout le trichlorure se dissolvait à 40°-41°. L'analyse montra que les cristaux contenaient 21,0 % du propylbenzène, tandis que la combinaison $SbCl_3 . C_6H_5C_3H_7$ (qui, d'ailleurs, fond à + 1,5° sans décomposition) en contient 34,69 % et la combinaison $2SbCl_3 . C_6H_5C_3H_7$ — 20,87 %. C'est donc cette dernière combinaison qui constitue la phase cristalline le long de la courbe III.

Les résultats de toutes les observations (en tout 86) pour le système « trichlorure d'antimoine — propylbenzène » sont réunis dans le tableau suivant :

TABLEAU II.

Courbe I.

Température du commencement de la cristallisation.	Composition du système en pourcent. du $SbCl_3$.	Composition du système en pourcent. mol. du $SbCl_3$.	Températures du commencement de la cristallisation.	Composition du système en pourcent. du $SbCl_3$.	Composition du système en pourcent. mol. du $SbCl_3$.
— 70°	1,5	0,6	— 10°,0	38,6	25,1
— 60°	2,7	1,3	— 5°	48,2	32,4
— 50°	5,5	2,8	0°	59,2	43,3
— 40°	9,6	5,2	1°,5	65,3	50,0
— 30°	16,0	8,8	1°,0	66,3	51,1
— 20°	25,7	14,8			
— 15°	30,5	19,0			

Digitized by Google

Courbe II.

0°	66,3	51,1	50°	83,3	72,0
10°	68,6	53,6	55°	86,1	76,0
20°	71,4	56,9	60°	89,1	81,0
30°	74,5	60,6	65°	92,5	86,8
40°	78,5	65,5	70°	97,0	95,1
45°	80,7	68,4	73°	100,0	100,0

Courbe III.

— 70°	0,6	0,2	— 10°	26,6	16,2
— 60°	1,4	0,7	— 5°	32,7	20,5
— 50°	2,4	1,5	0°	40,4	26,2
— 40°	5,5	3,0	5°	51,6	35,6
— 30°	10,1	5,5	7°	57,5	41,6
— 20°	17,2	9,7	8°,5	68,2	53,2
— 15°	21,5	12,7			

Nota. — Tous les mélanges dont les températures de cristallisation commençante sont situés sur la courbe II, présentent par refroidissement un arrêt eutectique à + 1°.

Le diagramme du système trichlorure d'antimoine — propylbenzène présente ainsi une allure caractéristique inattendue : ce sont les deux courbes I et III, représentant les solubilités des combinaisons moléculaires $SbCl_3 . C_6H_5C_3H_7$ et $2SbCl_3 . C_6H_5C_3H_7$, qui, malgré leurs phases cristallines différentes, restent presque parallèles, l'une par rapport à l'autre, sur plus des deux tiers du diagramme; elles se rapprochent aux températures basses et se confondraient probablement au point eutectique formé par le propylbenzène et les combinaisons moléculaires dont il est question; mais, comme je l'ai dit plus haut, il est impossible d'observer ce point, parce que le propylbenzène ne cristallise pas. La possibilité de l'existence de ces deux courbes côte à côte dépend, à ce qu'il semble, de ce que, pour chaque

Digitized by Google

solution de concentration donnée, la différence entre les températures de cristallisation commençante des deux combinaisons moléculaires reste presque constante : elle est plus petite pour les fortes concentrations en $SbCl_3$ (ainsi pour une solution con-

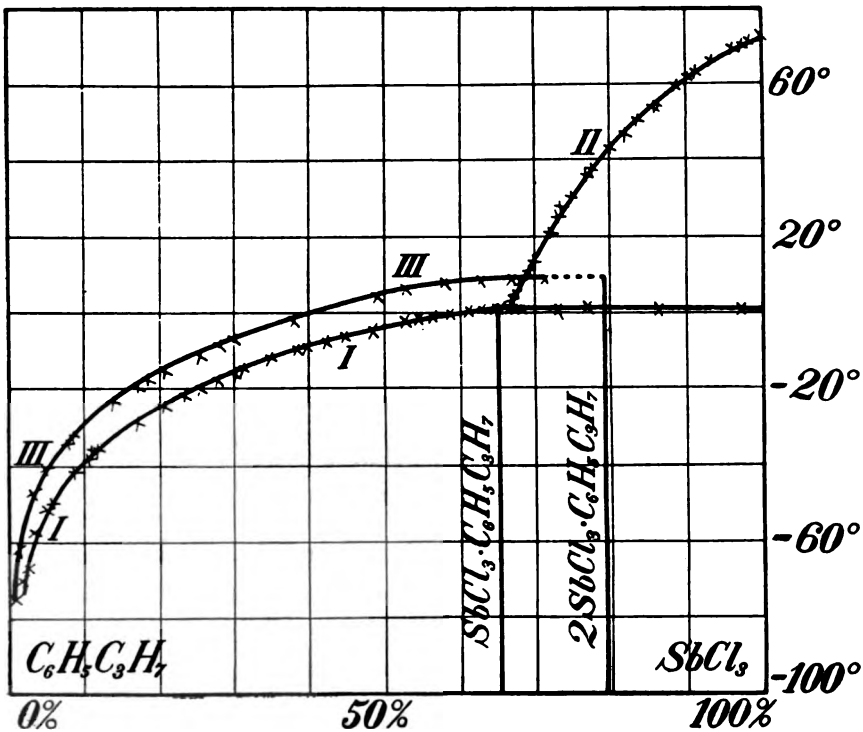


FIG. 1.

Système propylbenzène — trichlorure d'antimoine. — Les températures sont portées en ordonnées, les pourcentages du $SbCl_3$ en abscisses.

tenant 65,3 % du $SbCl_3$, elle est seulement de 8° environ) et devient un peu plus importante à mesure que les solutions contiennent moins de trichlorure d'antimoine (pour une solution de 30 % de $SbCl_3$: différence de 9° environ; 15 % : 10°; 3 % et en dessous : —11°-12° environ). C'est peut-être parce que cette différence atteint sa valeur maximum avec les solutions à faible

Digitized by Google

concentration en $SbCl_3$, que nous observons, par refroidissement, la formation spontanée de l'une ou de l'autre combinaison moléculaire.

Remarquons, pour terminer, qu'au point de vue de la règle des phases toute la courbe I doit être en équilibre instable (labile), la courbe III en équilibre stable; par conséquent, c'est cette dernière courbe que nous devions obtenir le plus facilement. Comme nous avons vu, en réalité les choses se passent autrement : en refroidissant les solutions propylbenzéniques contenant plus de 15 % du trichlorure d'antimoine, nous observons exclusivement la cristallisation de la combinaison $SbCl_3 . C_6H_4C_3H_7$ le long de la courbe I, car c'est exclusivement cette combinaison qui se forme et non la combinaison $2SbCl_3 . C_6H_4C_3H_7$; la courbe III peut être réalisée seulement en présence d'une amorce de la combinaison moléculaire correspondante.

L'étude des combinaisons moléculaires des sels antimoniques avec les substances organiques est poursuivie.

St-Pétersbourg-Sosnowka, Institut Polytechnique Pierre-le-Grand, laboratoire de chimie organique. Octobre 1910.

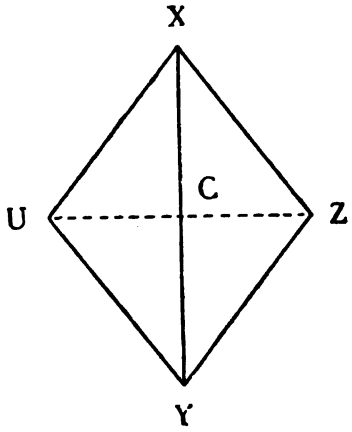
Digitized by Google

A PROPOS DE L'INVERSION OPTIQUE DE WALDEN [1]

PAR M.

J.-A. LE BEL.

J'ai lu avec grand intérêt l'excellent résumé des travaux sur l'inversion optique de Walden [2]. Ce phénomène m'a étonné comme tout le monde par sa nouveauté, mais je n'aurais pas cru qu'on puisse y voir un désaccord avec les principes de la stérochimie; je crois donc utile de revenir avec quelques détails sur l'explication que j'avais donnée dans une lettre, non destinée au public (où je m'exprimais avec l'idée d'être compris à demi-mot).



Si, dans un corps actif, représenté par le tétraèdre CXYZU, on opère une substitution complète ou partielle du radical X par le radical X′, le cas normal est celui où le radical X′ n'est pas suffisamment dérangé de sa position pour que les forces qui maintiennent l'équilibre moléculaire (forces émanant des pôles du carbone ou répulsions émanant des autres radicaux) ne puissent pas le ramener à sa position; le radical X′ prend alors la place de X.

Mais, on conçoit très bien que le dérangement puisse, dans certains cas, dépasser ces limites et qu'il y ait alors échange de position avec un des autres radicaux, par exemple avec Y; or,

[1] Note reçue le 4 février 1911 (Réd.).
[2] WALDEN, J. Ch. ph., t. 9, p. 160 (1911).

Digitized by Google

cet échange n'a pas nécessairement pour résultat une racémisation: en effet, X′ poussera Y devant lui, et une fois qu'ils auront dépassé le plan UZ, perpendiculaire au tableau, les forces ramenant l'équilibre tendront à porter Y à la place de X′[1].

Si les frottements sont suffisants pour que ce mouvement ne continue pas au delà, l'interversion de Walden sera un fait accompli. Au contraire, si la vitesse du mouvement est beaucoup plus grande, X′ reviendra à sa position normale et pourra même la dépasser; il s'arrêtera alors, tantôt en avant, tantôt en arrière; en un mot, il y aura racémisation.

On ne conçoit guère que les choses puissent se passer autrement; en tout cas, l'explication n'exige aucune hypothèse nouvelle; la seule chose étonnante, c'est que le choc puisse être assez bien limité en quantité et en direction pour que l'interversion se produise assez exactement. S'il était démontré que l'interversion est précédée de la formation d'un produit d'addition, cela donnerait précisément une explication de cette limitation; mais l'existence de ce composé d'addition ne me semble pas indispensable, car il est possible que seuls les chocs se produisant dans une certaine direction et avec une certaine vitesse provoquent la substitution; et après tout, la production fréquente d'une grande quantité de matière racémisée indique que la limitation est loin d'être parfaite.

Je puis donc conclure que l'inversion de Walden, pas plus que les exceptions aux règles de Guye sur les changements de signe du pouvoir rotatoire, ne modifient *les bases de la stéréochimie;* j'ajouterai que si cette inversion se produisait au moment où se forment les composés haloïdes qui constituent les plus remarquables de ces exceptions, celles-ci rentreraient alors dans la règle.

Paris, février 1911.

[1] Dans ma lettre à M. Walden, j'avais, je crois, imaginé une liaison rigide entre X′ et Y, telle que le système ne puisse tourner qu'autour de la ligne C perpendiculaire au tableau; cette fiction n'est pas indispensable.

Digitized by Google

DENSITÉ, POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE ET INDICE DE RÉFRACTION DES MÉLANGES BINAIRES NOUVELLES CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS

PAR M.

F. SCHWERS.

Dans un travail paru tout récemment[1], j'ai fait ressortir qu'aucune des propriétés d'un mélange binaire n'était une moyenne entre les propriétés des corps en présence. J'ai démontré que le rapport A, obtenu en comparant les écarts que présentent la densité et l'indice de réfraction vis-à-vis des nombres théoriques, est une grandeur qui, pour un système binaire donné, est la même à toutes les concentrations, mais qui varie d'un système à l'autre, et est caractéristique pour chacun d'eux.

La propriété remarquable, découverte par Faraday[2], que possèdent les corps de devenir actifs sur le plan de polarisation sous l'action d'un champ magnétique intense a été étudiée d'une façon suivie notamment par W.-H. Perkin, sen. De l'ensemble de ses travaux, parus depuis 1882 dans les « Transactions of the Journal of Chemical Society », et qui embrassent toutes les catégories de liquides, tant inorganiques qu'organiques, il résulte que la polarisation rotatoire magnétique moléculaire peut être considérée comme une *propriété additive*, tout comme la réfraction moléculaire, et à peu près dans les mêmes limites que cette dernière.

Aussi était-il naturel de se demander si, en examinant les mé-

[1] J. Ch. phys., 1910, 630 et 1911, 15.
[2] Ann. Chim. phys. (3), t. 17, 1843.

Digitized by Google

langes binaires au point de vue de leur rotation magnétique, on n'allait pas observer des écarts analogues, se trouvant également dans un rapport déterminé vis-à-vis des écarts présentés par la densité. Cette attente s'est trouvée pleinement justifiée, comme on pourra s'en convaincre par ce qui suit; seulement, je n'ai pu jusqu'à présent me servir que des données se trouvant dans la littérature et qui sont fort peu nombreuses; elles devront être complétées par des expériences personnelles, que j'espère bientôt pouvoir entreprendre. Aussi ces lignes ne constituent-elles qu'une note préliminaire destinée à prendre date.

Je m'empresse aussi d'ajouter que la détermination de la polarisation rotatoire magnétique présente des difficultés expérimentales très grandes et qu'elle n'atteint jamais l'exactitude des déterminations d'indice de réfraction, ni de densité. Aussi ne doit-on pas s'attendre à une constance aussi grande dans les résultats.

Acide sulfurique + eau.

C'est le système binaire qui a été étudié par Perkin [1] dans les plus larges limites de concentration.

La densité théorique a été calculée comme précédemment par la formule

$$d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}} \text{ ou bien } d_v = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2} \text{ et le rapport } \frac{d - d_v}{d}$$

donne la grandeur de la contraction de volume C_v [2]. Pour la rotation, je me suis servi des grandeurs directement observées par Perkin (et rapportées à l'eau comme unité), c'est-à-dire de la *rotation spécifique* r [3] et non pas de la rotation moléculaire. De

[1] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1893.

[2] J. Ch. phys., 1910, pp. 641-642.

[3] La désignation « spécifique » employée par Perkin n'est peut-être pas fort heureuse, ce mot semblant expliquer une analogie avec la « réfraction spécifique », expression dans laquelle intervient la densité.

Digitized by Google

même que pour la densité, la rotation spécifique théorique se calcule par la formule

$$r_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{r_1} + \frac{p_2}{r_2}} \text{ et le rapport } \frac{r - r_v}{r}$$

donne en $^0/_0$ la « contraction du pouvoir rotatoire magnétique » de chaque solution. Enfin, le rapport Z ou « constante de rotation » est obtenu en divisant la contraction de volume par celle du pouvoir rotatoire.

$H_2SO_4 + H_2O$.

% acide	% eau	d 15/15°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	1,83840	1,83840	1,00000	0,000
96,598	3,402	1,84264	1,78568	0,96909	3,091
93,663	6,337	1,83617	1,74566	0,95071	4,929
84,349	15,651	1,77753	1,62514	0,91427	8,573
72,998	27,002	1,65021	1,49905	0,90840	9,160
64,413	35,587	1,55074	1,41595	0,91308	8,692
57,938	42,062	1,47966	1,35911	0,91853	8,147
47,407	52,593	1,37413	1,27583	0,92847	7,153
35,165	64,835	1,26529	1,19100	0,94129	5,871
28,005	71,995	1,20620	1,14642	0,95044	4,956
18,921	81,079	1,13464	1,09445	0,96458	3.542
14,019	85,981	1,09785	1,06830	0,97308	2,692
11,154	88,846	1,07706	1,05359	0,97821	2,179
9,179	90,821	1,06305	1,04369	0,98179	1,821
0,000	100,000	1,00000	1,00000	1,00000	0,000

$H_2SO_4 + H_2O$.

% acide	% eau	r 15°/15°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	0,7762	0,77620	1,00000	0,000	
96,598	3,402	0,8104	0,78215	0,96514	3,486	*0,887*
93,663	6,337	0,8298	0,78736	0,94888	5,112	*0,964*
84,349	15,631	0,8824	0,80438	0,91158	8,842	*0,970*
72,998	27,002	0,9134	0,82612	0,90444	9,556	*0,959*
64,413	35,587	0,9305	0,84337	0,90636	9,364	*0,928*

Digitized by Google

$H_2SO_4 + H_2O$. *(suite).*

% acide	% eau	r 15°/15°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
57,938	42,062	0,9432	0,85686	0,90846	9,154	*0,890*
47,407	52,593	0,9599	0,87975	0,91650	8,350	*0,857*
35,165	64,835	0,9799	0,90794	0,92656	7,344	*0,800*
28,005	71,995	0,9887	0,92527	0,93584	6,416	*0,772*
18,921	81,079	0,9955	0,94827	0,95256	4,744	*0,747*
14,019	85,981	0,9977	0,96115	0,96336	3,664	*0,735*
11,154	88,846	0,9994	0,96884	0,96962	3,038	*0,717*
9,179	90,821	0,9999	0,97421	0,97431	2,569	*0,709*
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

Un simple coup d'œil jeté sur les tables ci-jointes montre que les nombres obtenus pour la constante de rotation Z aux différentes concentrations[1] sont du même ordre ; mais on constate une diminution régulière de la constante avec la dilution. Comme j'avais montré dans mon travail précédent que la dissociation électrolytique altère la constante de réfraction A, il eut été plus logique de débuter ici par l'exemple d'un système binaire non dissocié. Mais les mélanges au sujet desquels je possède actuellement des données à plusieurs concentrations sont tous des acides, qui, par conséquent, subissent dans l'eau une dissociation électrolytique.

Pourtant, on peut déjà admettre, sans grand risque de se tromper, que les mélanges non dissociés possèdent une constante de rotation Z absolument invariable avec la concentration.

Il est intéressant de constater que, pour le mélange $H_2SO_4 + H_2O$, c'est une *diminution de Z* qui a lieu avec la dilution, alors que j'avais constaté une augmentation de A avec ce même facteur. Je montrerai plus loin l'intérêt théorique qui découle de cette constatation.

[1] Chaque donnée de Perkin concernant la rotation spécifique est la moyenne d'au moins 100 lectures (dans certains cas, plus de 400).

Digitized by Google

Précédemment déjà, Perkin[1] avait examiné 3 solutions concentrées d'acide sulfurique dans l'eau, qui donnent pour Z les valeurs suivantes :

% acide	Z
84,483	*1,059*
73,134	*1,013*
64,474	*0,982*

Il y a également diminution de Z avec la dilution ; de plus, les nombres trouvés sont du même ordre que les précédents, sauf qu'ils sont un peu plus élevés, ce qui est dû surtout à ce que l'acide employé renfermait encore de l'eau.

Acide nitrique + eau.

% acide	% eau	d 15°/15°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	1,5191	1,51910	1,00000	0,000
56,128	43,872	1,3553	1,23732	0,91295	8,705
32,182	67,818	1,2011	1,12355	0,93543	6,457
26,663	73,337	1,1665	1,10024	0,94320	5,680
22,396	77,604	1,1359	1,08287	0,95331	4,669
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000

% acide	% eau	r 15°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	0,5292	0,52920	0,00000	0,000	
56,128	43,872	0,8042	0,66695	0,82933	17,067	*0,510*
32,182	67,818	0,9066	0,77742	0,86082	13,918	*0,464*
26,663	73,337	0,9238	0,80827	0,87494	12,506	*0,454*
22,396	77,604	0,9350	0,83373	0,89169	10,831	*0,431*
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1.00000	0,000	

L'acide le plus concentré sur lequel Perkin[2] a opéré avait une densité de 1,5191 à 15°/15° et renfermait 99,450 % HNO_3. N'ayant pas de données sur l'acide à 100 %, j'ai fait abstraction du demi % d'eau que cette solution renfermait, et je l'ai con-

[1] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1886.
[2] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1893, p. 57.

Digitized by Google

sidérée comme de l'acide nitrique pur. Toutes les autres concentrations étudiées ont été légèrement modifiées, en ce sens que je les ai divisées par 0,9945; cette façon d'opérer permet de se rapprocher beaucoup de la valeur que l'on aurait obtenue en possédant des données sur l'acide à 100 %.

Comme pour le système précédent, on constate que les 4 solutions étudiées donnent une constante de rotation Z décroissant régulièrement avec la dilution. On constate aussi que la valeur moyenne obtenue, soit 0,46, diffère très nettement de celle des mélanges d'eau et d'acide sulfurique (0,9 à 0,7); il en ressort dès à présent que *cette constante de rotation est caractéristique pour chaque système,* comme c'est le cas pour la constante de réfraction A.

Je parlerai plus loin des acides halogénés.

ACIDES MONOIQUES

1. *Acide formique + eau.*

Perkin [1] n'a examiné qu'un seul mélange d'acide formique dans l'eau; en calculant d'après ses données, on trouve pour Z le nombre 0,436. Comme il n'y a qu'une seule donnée, on ne peut malheureusement guère parler de « constante » de rotation.

% acide	% eau	d 15°/15°	d_v	$d_v : d$	C_r
100,000	0,000	1,22734	1,22734	1,00000	0,000
71,875	28,125	1,16977	1,15359	0,98607	1,393
0,000	100,000	1,00000	1,00000	1,00000	0,000

% acide	% eau	r 15°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	0,7990	0,79900	1,00000	0,000	
71,875	28,125	0,8748	0,84688	0,96808	3,192	*0,436*
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

Digitized by Google

2. *Acide acétique + eau.*

% acide	% eau	d 16°/4°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	1,0557	1,05570	1,00000	0,000
39,077	60,923	1,0508	1,02042	0,97109	2,891
18,204	81,796	1,0251	1,00886	0,98416	1,584
12,780	87,220	1,0177	1,00590	0,98840	1,160
7,766	92,234	1,0109	1,00319	0,99237	0,763
0,000	100,000	0,9990	0,99900	1,00000	0,000

% acide	% eau	r 16°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	0,78955	0,78955	1,00000	0,000	
39,077	60,923	0,95161	0,91047	0,95676	4,324	*0,668*
18,204	81,796	0,98487	0,96089	0,97565	2,435	*0,650*
12,780	87,220	0,99073[1]	0,97491	0,98404	1,596	*0,727*
7,766	92,234	1,00098	0,98825	0,98729	1,271	*0,600*
0,000	100,000	1,00965	1,00965	1,00000	0,000	

Pour les 2 solutions les plus concentrées, le rapport est d'environ 0,66, et l'on constate que, comme pour les solutions d'acide sulfurique et d'acide nitrique, Z diminue avec la dilution. Pour les 2 solutions plus diluées, les résultats ne sont plus si concordants. Ces essais sont dus à Humburg[2] qui est, avec Perkin, le seul qui se soit occupé de la polarisation rotatoire magnétique des mélanges binaires de liquides[3]. Mais cet auteur n'a fait pour chaque solution que 3 lectures, et les nombres qu'il donne dans chacun de ces 3 cas diffèrent assez entre eux; aussi ne faut-il pas s'étonner de trouver parfois des valeurs anormales pour Z.

Pour ce même système binaire, il existe des données de Per-

[1] Nombre en dehors de la courbe; en calculant avec 0,99273, on obtient pour Z le nombre 0,646, qui s'accorde mieux avec les précédents.

[2] Z. f. phys. Chem., 12 (1893), 405.

[3] Les essais de O. Schönbrock (Z. phys. Chemie, 16, 88), se prêtent mal au calcul de Z, vu que les différentes données ne se rapportent pas à la même température.

Digitized by Google

kin[1], pour une seule concentration, pour laquelle Z = 0,783. A priori, je donnerai ma préférence aux nombres de Humburg, parce que le nombre de Perkin est trop isolé et que cette expérience a été faite à une date où cet auteur n'avait pas encore fait produire à sa méthode opératoire son maximum de précision.

Quoi qu'il en soit, ces nombres sont plus ou moins du même ordre et peuvent toujours servir à titre indicatif.

3. *Acide propionique + eau.*

% acide	% eau	d 16°/4°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	0,9973	0,99730	1,00000	0,000
35,557	64,443	1,0253	0,99776	0,97314	2,686
10,332	89,668	1,0085	0,99882	0,99040	0,960
0,000	100,000	0,9990	0,99900	1,00000	0,000

% acide	% eau	r 16°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	0,85127	0,85127	1,00000	0,000	
35,557	65,443	0,97917	0,94700	0,96715	3,285	*0,818*
10,332	89,668	1,00124	0,99061	0,98938	1,062	*0,904*
0,000	100,000	1,00965	1,00965	1,00000	0,000	

Les 2 solutions examinées par Humburg (loc. cit.) donnent pour Z une moyenne de 0,861. Les données sont relativement concordantes, eu égard aux difficultés des expériences (ce cas est beaucoup moins favorable à l'étude que celui des acides inorganiques).

Une solution examinée par Perkin[2] donne le nombre beaucoup plus faible 0,64 ; mais ici, on peut franchement donner sa préférence aux travaux de Humburg.

4. *Acide butyrique + eau.*

% acide	% eau	d 16°/4°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	0,9633	0,96330	1,00000	0,000
35,090	64,910	1,0042	0,98618	0,98205	1,795
24,502	75,498	1,0056	0,99002	0,98450	1,550
12,630	87,370	1,0069	0,99435	0,98754	1,246
0,000	100,000	0,9990	0,99900	1,00000	0,000

[1] Journ. of Chem Soc., Tr., 1886.
[2] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1886.

Digitized by Google

% acide	% eau	r 16°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	0,90251	0,90251	1,00000	0,000	
35,090	64,910	0,98853	0,96927	0,98052	1,948	*0,922*
24,502	75,498	0,99610	0,98111	0,98495	1,505	*1,030*
12,630	87,370	1,00619	0,99474	0,98862	1,138	*1,095*
0,000	100,000	1,00965	1,00965	1,00000	0,000	

Cet acide a été examiné par Humburg à 3 titres différents, et la moyenne ainsi obtenue pour Z est 1,024. Bien que les nombres de la table ci-dessus semblent indiquer une augmentation de Z avec la dilution, je suis plutôt porté à croire le contraire, par analogie avec les acides sulfurique et nitrique et à mettre cette anomalie apparente sur le compte d'erreurs d'expérience.

Réunissons en un tableau les valeurs de Z pour les solutions aqueuses des 4 premiers termes des acides gras :

		Z
C_1	Acide formique.	0,44
C_2	» acétique	0,67
C_3	» propionique.	0,86
C_4	» butyrique	1,02

On voit que *la constante de rotation Z augmente d'une quantité à peu près égale pour chaque addition d'un groupement CH_2.* C'est exactement l'inverse de ce qui a lieu pour le rapport A, qui diminue à mesure que l'on avance dans une série.

MONOLS

Alcool éthylique + eau.

% alcool	% eau	d 15°/15°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	0,79503	0,79503	1,00000	0,000
71,875	28,125	0,86862	0,84367	0,97128	2,872
0,000	100,000	1,00000	1,00000	1,00000	0,000

% alcool	% eau	r 15°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	0,8637	0,86370	1,00000	0,000	
71,875	28,125	0,9219	0,89813	0,97422	2,570	*1,114*
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

Digitized by Google

C'est le seul terme de cette série au sujet duquel je possède des renseignements, et encore Perkin[1] n'en a-t-il examiné qu'une seule solution. Si l'on tient ce résultat pour exact, on constate qu'il est assez éloigné du rapport Z obtenu dans le cas des solutions d'acide acétique, alors que pour les constantes A, on avait des valeurs presque identiques dans les 2 cas. Aussi serait-il bon, avant de conclure, de reprendre les essais sur l'alcool.

ALDÉHYDES

Acétaldéhyde + eau.

% aldéh.	% eau	d 13°/4°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	0,78826	0,78826	1,00000	0,000
70,968	29,032	0,9330	0,83975	0,90005	9,995
0,000	100,000	0,99932	0,99932	1,00000	0,000

% aldéh.	% eau	r 13°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	0,7678	0,76780	1,00000	0,000	
70,968	29,032	0,8937	0,82331	0,92124	7,876	*1,27*
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

Ici encore, il n'y a qu'un terme de la série examiné à une seule concentration[2]. Ce nombre 1,27 obtenu pour valeur de Z est trop isolé pour qu'on en puisse dire grand'chose; je ferai seulement remarquer qu'il est plus rapproché de celui de l'alcool (1,11) que de l'acide acétique.

ACIDES CÉTONIQUES

Acide lévulinique + eau.

% acide	% eau	d 15°/15°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	1,1421	1,14210	1,00000	0,000
76,332	23,668	1,1228	1,10494	0,98409	1,591
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000

[1] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1886.
[2] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1887.

Digitized by Google

% acide	% eau	r 15°	r_g	$r_g : r$	C_r	Z
100,000	0,000	0,9834	0,98340	1,00000	0,000	
76,332	23,668	0,9983	0,98728	0,98896	1,104	*1,441*
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

Une seule solution de cet acide γ-cétonique fut soumise à l'examen[1]; l'acide pur fut examiné à l'état de surfusion. La grandeur trouvée pour Z est jusqu'à présent la plus grande que j'aie obtenue pour un acide. Pour l'instant, faute de données plus complètes, je dois me borner à faire remarquer que c'est également l'acide qui possède le volume moléculaire le plus grand (c'est un corps en C_5) et que j'ai constaté une augmentation de Z avec l'accroissement du volume moléculaire.

AMINES

Ammoniaque + eau.

La densité et la polarisation rotatoire magnétique ont été déterminées par Perkin[2] pour une solution; mais pour l'ammoniaque pure liquéfiée, on n'a de renseignements que sur la densité[3].

Mais cette donnée suffit pour calculer la rotation spécifique de l'ammoniaque liquéfiée, en partant de la valeur de la polarisation rotatoire magnétique moléculaire, calculée d'après la rotation atomique de ses éléments (1,81). On trouve ainsi qu'elle est égale à 1,1897 à 10°. D'après cela, la valeur de Z serait 0,713.

Isobutylamine + eau.

Une solution en a été examinée par Perkin[4], et on en déduit 1,203 comme valeur du rapport Z.

[1] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1891.
[2] Id., 1889.
[3] Zeitschr. f. die gesammte Kälteindustrie, 1898.
[4] Journ. of Chem. Soc., 1889.

Digitized by Google

% amine	% eau	d 15°/15°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	0,7363	0,73630	1,00000	0,000
42,406	57,594	0,9002	0,86814	0,96438	3,562
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000

% amine	% eau	r 15°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	1,0331	1,03310	1,00000	0,000	
42,406	57,594	1,0447	1,01378	0,97040	2,960	*1,203*
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

Si la valeur de Z est plus grande que dans le cas des solutions d'ammoniaque, ce n'est pas fait pour nous étonner, puisqu'on a vu par l'exemple des acides gras qu'il y a augmentation lorsqu'on avance dans une série.

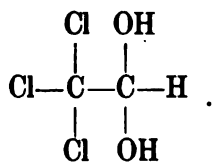
Ces 2 amines ont été également examinées par Perkin en solution dans l'alcool éthylique. Pour l'ammoniaque (solution à 14,48 %), on trouve Z = 0,64 et pour l'isobutylamine (solution à 51,91 %), Z = 0,86.

Pour les solutions alcooliques, on constate également une augmentation de Z, lorsqu'on considère les termes plus élevés de la série. Mais les nombres obtenus sont sensiblement inférieurs à ceux que j'ai trouvés pour les solutions aqueuses correspondantes. Il serait bon de recueillir des données au sujet de la constante de réfraction A des solutions alcooliques, qui puissent servir de comparaison.

DÉRIVÉS CHLORÉS

Hydrate de chloral + eau.

Le corps connu sous ce nom doit être considéré comme du glycol éthylidénique trichloré



Digitized by Google

Perkin[1] a examiné sa polarisation magnétique à l'état fondu ainsi qu'en solution aqueuse, et on en tire pour Z la valeur 2,472.

% hydr.	% eau	d 54°6/54°6	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	1,6337	1,63370	1,00000	0,000
75,387	24,613	1,4592	1,41327	0,96855	3,145
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000

% hydr.	% eau	r 54°6	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	1,2700	1,27000	1,00000	0,000	
75,387	24,613	1,2012	1,18593	0,98728	1,272	*2,472*
0,000	100,000	0,9860	0,98600	1,00000	0,000	

Quant à l'acide dichloracétique en solution aqueuse, il donne, d'après les essais de Humburg, le nombre 2,03 pour valeur de Z; mais je ne puis accorder aucune confiance dans ce résultat, vu que la grandeur de *r* ayant servi de base à ce calcul est la moyenne de 3 lectures seulement, qui diffèrent énormément entre elles.

DÉRIVÉS CYCLIQUES

Benzylamine + eau.

Une solution aqueuse de benzylamine a été examinée par Perkin[2], d'après laquelle on calcule pour Z le nombre 0,111.

% amine	% eau	d 15°/15°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	0,9865	0,90650	1,00000	0,000
49,675	50,325	1,0093	0,99325	0,98410	1,590
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000

% amine	% eau	r 15°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	2,2719	2,27190	1,00000	0,000	
49,675	50,325	1,6157	1,38725	0,85743	14,257	*0,111*
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

C'est jusqu'à présent le seul dérivé du benzène étudié; il y a

[1] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1887, 808.
[2] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1896, 1057.

Digitized by Google

bien dans les travaux de Perkin des données au sujet des solutions de phénol et de paracrésol ; mais on ne peut guère les soumettre au calcul. On est en effet obligé de faire des extrapolations peu sûres, vu que ces corps ne sont pas liquides à la température ordinaire ; ensuite, les variations de volume sont tellement faibles que la moindre erreur d'expérience fausse complètement les résultats. J'ai déjà appelé l'attention sur cette difficulté lors de la recherche de la constante de réfraction A, qui n'a pu être déterminée dans ces systèmes binaires, malgré l'exactitude beaucoup plus grande des mesures réfractométriques.

Pipéridine + eau.

Enfin, Perkin[1] a étudié une solution d'un dérivé pyridique, la pipéridine, pour laquelle le rapport Z = 1,726.

% pipér.	% eau	d 15°/15°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,000	0,000	0,8664	0,86640	1,00000	0,000
82,524	14,476	0,9133	0,88711	0,97132	2,868
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000

% pipér.	% eau	r 15°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,000	0,000	1,0674	1,06740	1,00000	0,000	
82,524	14,476	1,0728	1,05497	0,98338	1,662	*1,726*
0,000	100,000	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

Quelques solutions non aqueuses ont encore été examinées par Perkin, entre autres un mélange d'anhydride citraconique et d'acide acétique, pour lequel le rapport Z = 0,73.

Tel est le matériel expérimental dont on dispose actuellement. Il faut convenir qu'il est encore bien incomplet et que, en dehors des acides, tous ces corps n'ont été examinés qu'à une seule concentration ; pour ceux-là, il ne peut donc pas être question à proprement parler de « constante », et ce n'est que par analogie

[1] Journ. of Chem. Soc., Tr., 1889.

Digitized by Google

avec les autres systèmes que l'on est en droit de supposer que le rapport Z est le même aux autres titres. Néanmoins il est infiniment probable que les expériences ultérieures viendront confirmer cette hypothèse.

Il n'en est pas moins vrai, que, mises à part les données concernant les acides sulfurique et nitrique, toutes les valeurs de Z indiquées ici ne constituent qu'une première approximation : elles demandent à être confirmées et généralisées par des expériences très nombreuses et très minutieuses que j'espère bientôt entreprendre.

On comprendra donc qu'il serait prématuré de vouloir donner une forme définitive aux déductions théoriques que l'existence de la constante de rotation magnétique peut suggérer et qu'il faut s'en tenir en attendant aux quelques généralisations que j'ai faites au cours de cet exposé.

De même que pour la constante de réfraction A, il s'agirait avant tout d'étudier les changements apportés à la polarisation rotatoire magnétique des liquides purs à la suite de variations de volume ; je compte entreprendre cette étude concurremment avec celle des solutions.

Densité, réfraction et rotation magnétique chez les systèmes binaires dissociés.

Les faits dont la relation précède suggèrent des réflexions intéressantes au sujet des corps subissant au sein de l'eau une dissociation électrolytique.

Les auteurs qui se sont occupés de polarisation rotatoire magnétique ont toujours transformé les grandeurs mesurées en *pouvoir rotatoire magnétique moléculaire* $RM = \frac{r \times M}{d}$ (Perkin), expression dans laquelle r est la rotation spécifique observée, d la densité et M le poids moléculaire (le tout ramené à l'eau prise comme unité).

Digitized by Google

Cette expression a été établie par analogie avec celle qui exprime la réfraction moléculaire; toutefois, l'analogie n'est pas absolue, puisque, au lieu d'introduire dans la formule l'indice de réfraction directement observé, on emploie les expressions $n - 1$ ou $n^2 - 1$ ou encore $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$.

On a vu, par les calculs que j'ai faits à l'aide des données de Perkin sur les solutions d'acide sulfurique, que le rapport Z diminue avec la dilution, phénomène que j'ai mis sur le compte de la dissociation électrolytique. On peut du reste déjà faire une réflexion analogue — ou tout au moins paraissant telle à première vue — en partant de la considération de la rotation moléculaire, qui est, d'après les calculs de Perkin:

% acide	RM	% acide	RM
99,920	2,304	47,407	1,983
96,698	2,287	35,163	1,952
93,663	2,258	28,005	1,939
84,349	2,194	18,921	1,916
72,998	2,114	14,019	1,902
64,413	2,064	11,154	1,926
57,938	2,038	9,179	1,924

Ici également, il y a une diminution constante et bien marquée avec la dilution, et il en est de même pour la rotation moléculaire des solutions d'acide nitrique, qui décroît depuis 1,027 (sol. à 99,45 %) jusque 0,753 (sol. à 22,54 %).

Mais comment expliquer alors que dans le cas des acides halogénés, c'est une augmentation du pouvoir rotatoire moléculaire qui a lieu avec la dilution, alors que le phénomène est évidemment dû à la même cause? Dans des considérations théoriques émises précisément à propos des expériences de Perkin, Ostwald, cherchant à accorder ces résultats avec la théorie d'Arrhenius, dit que si la dissociation produit une diminution de la polarisation rotatoire magnétique, cette diminution doit s'accroître encore par une dilution ultérieure, puisque celle-ci augmente l'état dis-

Digitized by Google

socié (cas des acides sulfurique et nitrique) ; si, au contraire, la dissociation produit une augmentation de la polarisation rotatoire magnétique, cette augmentation devra encore progresser par la dilution (cas des acides halogénés).

Ce raisonnement peut paraître un peu spécieux, et il ne donne surtout pas la raison pour laquelle il y a diminution dans certains cas et augmentation dans d'autres ; il explique encore moins pourquoi la polarisation rotatoire magnétique moléculaire des solutions aqueuses des acides halogénés est beaucoup plus grande que ne l'exige la théorie, alors que les autrès acides ne présentent pas cette particularité. On a en effet pour la rotation moléculaire des 3 acides halogénés les nombres suivants (d'après Perkin) :

% HCl	RM	% HBr	RM	% HI	RM
100 (théor.)	2,187	100 (théor.)	4,016	100 (théor.)	8,211
41,7	4,045	65,59	7,669	67,02	17,769
36,5	4,215	56,0	8,061	65,1	17,868
30,86	4,303	39,71	8,415	61,97	18,117
25,6	4,405	24,6	8,547	56,78	18,308
15,63	4,419	15,47	8,519	42,7	18,403
				31,77	18,451
				20,77	18,428

On voit par une simple inspection de ce tableau que la différence dans la polarisation rotatoire magnétique entre la solution la plus diluée et la plus concentrée est relativement faible par rapport à l'énorme différence qui sépare cette dernière de la grandeur théorique, calculée par Perkin d'après les nombres trouvés pour les éléments. En supposant que la polarisation rotatoire moléculaire continue à diminuer de la même façon vers 100 % d'acide, on aurait en effet pour HCl 3,46, pour HBr 7,07 et pour HI 17,3. Dans le cas de l'acide sulfurique, au contraire, ou encore de l'acide nitrique, un tel écart n'existe pas.

Pour être fixé à ce point de vue, il s'agirait de calculer pour les acides halogénés la valeur de la constante de rotation Z comme je l'ai fait pour les 2 acides oxygénés. Seulement, la polarisation

Digitized by Google

rotatoire magnétique des acides purs liquéfiés n'a pas été déterminée expérimentalement. Mais on connaît la densité de ces acides par les travaux de Bleekrode[1] ainsi que leur dilatation par la chaleur[2]. Comme première approximation, on peut déduire la rotation spécifique de chacun des acides de la grandeur de la rotation moléculaire trouvée par le calcul (selon Perkin). On trouve ainsi qu'elle est de 0,8886 à 20°, pour une densité de 0,8240 à la même température.

Il ressort des tables ci-jointes que l'on obtient pour les solutions aqueuses de HCl un résultat qualitativement semblable à celui obtenu pour les acides oxygénés. La valeur de Z, qui est de 0,535 pour la solution la plus concentrée soumise à l'examen, diminue régulièrement avec la dilution et tombe à 0,434 pour la solution la plus diluée. Cette diminution est du même ordre que celle que j'ai constatée pour les solutions d'acide sulfurique, et l'on voit que toute anomalie a complètement disparu.

$HCl + H_2O$.

% HCl	% H_2O	d 20°/20°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,00	0,00	0,8240	0,82400	1,00000	0,000
41,70	58,30	1,2051	0,91821	0,76194	23,806
36,50	63,50	1,1846	0,92768	0,78312	21,688
30,86	69,14	1,1564	0,93816	0,81119	18,881
25,60	74,40	1,1274	0,94816	0,84101	15,899
15,63	84,37	1,0758	0,96770	0,89952	10,048
0,00	100,00	1,0000	1,00000	1,00000	0,000

% HCl	% H_2O	r 20°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,00	0,00	0,8886	0,88860	1,00000	0,000	
41,70	58,30	1,7117	0,95032	0,55519	44,481	*0,535*
36,50	63,50	1,6583	0,95624	0,57664	42,336	*0,512*
30,86	69,14	1,5562	0,96275	0,61865	38,135	*0,495*
25,60	74,40	1,4657	0,96890	0,66105	33,895	*0,469*
15,63	84,37	1,2766	0,98078	0,76828	23,172	*0,434*
0,00	100,00	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

[1] Proceed. London 1884.
[2] Z. phys. Chemie, 55, 131.

Digitized by Google

Pour les solutions d'acide bromhydrique, on trouve par le même calcul une rotation spécifique de 1,4208 à 20° pour une densité de 2,5920 à 20°/20° ; pour celles de l'acide iodhydrique, une rotation de 1,5832 pour une densité de 2,2356 à 20°.

$HBr + H_2O$.

% HBr	% H_2O	d 20°/20°	d_v	$d_v : d$	C_v	
100,00	0,00	1,5920	1,59200	1,00000	0,000	
65,59	34,41	1,7829	1,32258	0,74181	25,819	
56,00	44,00	1,6090	1,26301	0,78496	21.504	
39,71	60,29	1,3768	1,17324	0,85215	14,785	
24,60	75,40	1,2039	1,10069	0,91427	8,573	
15,47	84,53	1,1160	1,06104	0,95075	4,925	
0,00	100,00	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	
% HBr	% H_2O	r 20°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,00	0,00	1,4208	1,42080	1,00000	0,000	
65,59	34,41	2,6100	1,24110	0,47552	52,448	*0,492*
56,00	44,00	2,3207	1,19884	0,51658	48,342	*0,445*
39,71	60,29	1,8503	1,13329	0,61243	38,757	*0,382*
24,60	75,40	1,4713	1,07859	0,73309	26,691	*0,321*
15,47	84,53	1,2711	1,04802	0,82450	17,550	*0,281*
0,00	100,00	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

Dans ces 2 cas également, on observe une diminution constante et régulière de Z avec la dilution ; mais la grandeur absolue de la constante est différente dans chaque cas. Ainsi pour une solution d'environ 40 %, on obtient pour les solutions aqueuses des 3 hydracides :

	Z	Diff.
HCl	0,53	0,15
HBr	0,38	0,16
HI.	0,22	

Si l'on pouvait examiner des solutions plus concentrées, il est hors de doute que l'on constaterait une augmentation croissante de Z jusqu'à 100 %. Mais comme je l'ai déjà fait remarquer, les acides halogénés purs sont gazeux à la température ordinaire et

Digitized by Google

non infiniment miscibles avec l'eau : le point critique de saturation terminal de ces mélanges se trouve à une température plus basse.

$HI + H_2O$.

% HI	% H_2O	d 20°/20°	d_v	$d_v : d$	C_v
100,00	0,00	2,2356	2,23560	1,00000	0,000
67,02	32,90	1,9448	1,58831	0,81669	18,331
65,10	34,90	1,9035	1,56094	0,82004	17,996
61,97	38,03	1,8220	1,52091	0,83470	16,530
56,78	43,22	1,6988	1,45734	0,85786	14,214
42,70	57,30	1,4484	1,30881	0,90362	9,638
31,77	68,23	1,2962	1,21299	0,93503	6,497
20,77	79,23	1,1762	1,12969	0,96046	3,954
0,00	100,00	1,0000	1,00000	1,00000	0,000

% HI	% H_2O	r 20°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,00	0,00	2,5832	2,58320	1,00000	0,000	
67,02	32,98	3,8996	1,69707	0,43519	56,481	*0,325*
65,10	34,90	3,7793	1,66386	0,44026	55,974	*0,322*
61,97	38,03	3,5716	1,61222	0,45140	54,860	*0,301*
56,78	43,22	3,2170	1,53374	0,47676	52,324	*0,272*
42,70	57,30	2,4350	1,35446	0,55625	44,375	*0,217*
31,77	68,23	1,9526	1,22987	0,62986	37,014	*0,176*
20,77	79,23	1,5650	1,14587	0,73218	27,782	*0,142*
0,00	100,00	1,0000	1,00000	1,00000	0,000	

Mais on peut extrapoler les valeurs de Z jusqu'à 100 % d'acide, et l'on obtient ainsi pour les solutions très concentrées, c'est-à-dire non ionisées (valeurs approchées) :

HCl 0,78
HBr 0,63
HI 0,46

Remarquons qu'une solution de HCl dans l'oxyde d'isoamyle a été examinée par Perkin et que l'on obtient pour Z le nombre 0,803, presque identique à celui que j'ai trouvé pour l'acide à

Digitized by Google

100 % (0,78); inutile de rappeler que dans l'oxyde d'isoamyle, il n'y a pas d'ionisation.

% HCl	% $(C_5H_{11})_2O$	d 15°/15°	d_v	$d_v : d$	C_v	
100,00	0,00	0,8400	0,84000	1,00000	0,000	
12,82	87,18	0,8221	0,78777	0,95824	4,176	
0,00	100,00	0,7806	0,78060	1,00000	0,000	
% HCl	% $(C_5H_{11})_2O$	r 15°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100,00	0,00	0,9158	0,91580	1,00000	0,000	
12,82	87,18	1,0361	0,98221	0,94799	5,201	*0,803*
0,00	100,00	0,9928	0,99280	1,00000	0,000	

Une autre solution (à 10,68 %) dans l'oxyde d'isoamyle avait été examinée précédemment par Perkin ; mais il convient lui-même que le mélange renfermait de l'eau, ce qui fait que ces données ne peuvent servir de base au calcul. On voit dans cette table que la valeur de la polarisation rotatoire spécifique utilisée pour ce calcul est supérieure (0,9158) à celle dont je me suis servi dans le cas des solutions aqueuses. Cette différence provient d'une part de ce que la température considérée est plus basse, et d'autre part de ce que la polarisation magnétique moléculaire déduite des solutions dans l'oxyde d'isoamyle est un peu plus élevée que celle qui est déduite du calcul (2,211 contre 2,178). Ce fait n'a qu'une influence tout à fait secondaire sur le résultat ; en se servant pour les solutions aqueuses du nombre trouvé au moyen de la solution dans l'oxyde d'isoamyle (et ramené à 20°), la valeur de Z serait, pour la solution à 41,7 % par exemple, 0,532 au lieu de 0,535.

Comme on le voit, la différence est tout à fait négligeable, ce qui est dû à l'amplitude de la contraction de la densité et plus encore de celle de la rotation ; il en résulte que les solutions d'hydracides constituent des cas très favorables à l'étude et que la grandeur de Z ne se ressent guère de petites erreurs d'expérience. L'observation directe de la rotation des acides purs liquéfiés est évidemment préférable et doit être faite à titre de vérification, en s'inspirant par exemple de la méthode suivie par Bleekrode

Digitized by Google

pour l'indice de réfraction ; mais je pense qu'elle n'apportera que de légères modifications dans les valeurs de Z et qu'en tout cas, les déductions et conclusions faites subsisteront entièrement.

On peut maintenant se poser la question de savoir comment il se faisait que, en évaluant ces grandeurs en polarisation rotatoire moléculaire, il semblait y avoir une profonde différence entre les solutions d'acides oxygénés et halogénés ? Mais simplement parce que l'on introduisait dans une même formule $\frac{r}{d}$ M des grandeurs qui ne peuvent être soumises à aucune comparaison immédiate, à savoir la densité et la rotation spécifique ; ces deux données ne peuvent être comparées qu'après avoir évalué leurs variations en des grandeurs $^0/_0$ indépendamment des unités employées. Dans le cas spécial qui nous occupe, on voit par exemple que le nombre exprimant la rotation spécifique de l'acide sulfurique pur est 0,7762, tandis que sa densité est représentée par un nombre environ 2,5 fois plus grand (1,8384) ; dans le cas de HCl, au contraire, les nombres exprimant ces 2 grandeurs sont du même ordre (0,8886 et 0,8240) ; il en est de même pour HBr et HI. Aussi n'est-il pas étonnant de constater que l'introduction de la grandeur de la densité dans l'expression de la rotation magnétique vienne « déformer » différemment la rotation moléculaire des solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique. — Il n'y avait du reste aucune raison théorique qui pût faire supposer une différence, puisque tous les acides dont il a été question sont des acides « forts », qui subissent dans l'eau une dissociation très intense.

Il y a lieu maintenant de rappeler et de compléter nos connaissances au sujet de la « constante de réfraction A » chez les 3 acides halogénés que je viens d'examiner au point de vue de leur polarisation rotatoire. On a remarqué depuis longtemps que pour ces acides également l'expression de la réfraction moléculaire croît avec la dilution. Pour l'acide chlorhydrique, elle va, d'après

Digitized by Google

Gladstone, de 13,9 (solution à 36 °/₀ d'acide) jusqu'à 15 (solution à 5 °/₀) ; de plus, ces nombres sont plus élevés que la grandeur théorique (11,2) ; mais ici la différence est beaucoup moins forte que dans le cas de la polarisation rotatoire magnétique. J'ai trouvé précédemment[1] que la constante de réfraction A augmente également avec la dilution, depuis 2,59 (35,58 °/₀ d'acide) jusqu'à 2,91 (4,13 °/₀ d'acide). Ceci semble cadrer à première vue avec la conclusion que l'on tire de la considération de la réfraction moléculaire ; mais cette concordance n'est qu'apparente, comme je vais le montrer tout à l'heure.

Auparavant, je vais donner les valeurs de la constante de réfraction A pour les solutions des 2 autres acides halogénés. Pour ceux-ci, Gladstone ne donne que la valeur de la réfraction moléculaire (que je vais transcrire dans la seconde colonne) ; mais comme les densités de ces solutions sont connues (Perkin), j'ai pu recalculer avec une certaine approximation les valeurs directement observées.

% HBr	RM[2]	C_v	C_n	A
65,59	19,70	25,689	11,023	*2,330*
56,00	19,97	21,257	8,943	*2,377*
39,71	20,13	14,570	5,775	*2,523*
24,60	20,45	8,485	3,185	*2,664*
15,47	20,66	4,924	1,750	*2,814*
% HI	**RM**	**C_v**	**C_n**	**A**
67,02	30,62	18,147	7,707	*2,355*
65,10	30,75	17,766	7,449	*2,385*
61,97	30,94	16,316	6,704	*2,434*
31,77	31,56	6,288	1,863	(*3,375*)
20,77	31,87	3,930	0,926	(*4,246*)

On voit que, comme pour les solutions d'acide chlorhydrique, il y a augmentation de A avec la dilution. Seules les 2 dernières

[1] J. Ch. phys., 1910, p. 691.

[2] RM signifie ici « réfraction moléculaire » et non plus « rotation moléculaire », comme précédemment.

Digitized by Google

solutions de HI me semblent donner pour A une valeur trop élevée, ce qui pourrait être dû en grande partie à l'incertitude qui règne au sujet de la grandeur des indices de réfraction observés.

Une solution de chacun des hydracides à 65 % donne pour valeur de A :

	A	SV
HCl	2,29[1]	30,8
HBr	2,33	37,5
HI	2,38	45,9

Le remplacement du Cl par un halogène à poids moléculaire plus grand provoque une *augmentation de la constante de réfraction A*, alors que c'est une *diminution de la constante* qui se produit lorsque le volume moléculaire SV devient plus grand par l'augmentation du nombre d'atomes dans la molécule (introduction de groupes CH_2 dans une série organique).

D'une façon inverse, on a vu que le remplacement du Cl par le Br et l'I donne lieu à une *diminution de la constante de rotation Z*, alors que c'est une *augmentation de la constante* qui se produit quand on avance dans une série organique (voir plus haut la série des acides gras).

Tout ceci s'accorde parfaitement en ce sens que la polarisation rotatoire magnétique semble se comporter toujours d'une façon inverse à la réfraction.

Ces recherches me suggèrent les réflexions suivantes au sujet de l'état ionisé.

Supposons que la densité d'une solution ne soit pas modifiée par la dissociation électrolytique, en sorte que la contraction de volume C_v soit la même que celle de cette solution supposée non ionisée (chose impossible à vérifier directement). Nous avons vu que dans le cas des acides inorganiques (fortement dissociés), la constante de rotation Z, c'est-à-dire le rapport entre la contraction de volume C et la contraction de la rotation C_r, diminue avec la dilution. L'augmentation de C_r est donc relativement plus

[1] Nombre extrapolé, vu qu'on ne peut pas dépasser la concentration de 35 %.

Digitized by Google

forte pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées, ce qui revient à dire que le pouvoir rotatoire lui-même est plus fort. Par conséquent, on est en droit de dire que *la dissociation électrolytique provoque une augmentation de la polarisation rotatoire magnétique* par rapport à la densité supposée constante. La considération du pouvoir rotatoire magnétique moléculaire n'avait pas permis de faire cette constatation, et donnait même lieu à des anomalies apparentes, augmentation dans certains cas, diminution dans d'autres.

Un raisonnement analogue peut être fait au sujet de la réfraction. L'augmentation que subit la constante de réfraction A — rapport entre la contraction de volume C_v et la contraction de l'indice de réfraction C_n — pour les solutions diluées (= ionisées) prouve que C_n, et par suite l'indice de réfraction lui-même, diminue d'intensité avec la dissociation électrolytique ; que celle-ci provoque par conséquent une *diminution de l'indice de réfraction* par rapport à la densité supposée constante.

La considération de la réfraction moléculaire avait conduit Le Blanc et Rohland [1] à une conclusion tout à fait opposée, à savoir qu'il fallait attribuer aux ions, et particulièrement à l'ion hydrogène, une réfraction plus grande qu'à l'état non ionisé. D'autres auteurs, notamment Hallwachs [2] et Nasini et Costa [3], avaient conclu à l'absence de changement et à la constance absolue de la réfraction moléculaire.

Si j'ai supposé dans les lignes qui précèdent que la densité d'une solution n'est pas altérée par la dissociation, c'est pour simplifier le raisonnement. Il est en effet plus que probable que la densité est également influencée, comme c'est le cas pour l'indice de réfraction et la polarisation rotatoire magnétique. On sait, d'après les idées émises par de Heen et van Laar [4], que la

[1] Z. phys. Chemie, 4 (1889) et 19 (1896).
[2] Annalen der Physik, t. 53.
[3] Z. phys. Chemie, t. 9 (1892), Référ., p. 638.
[4] Voir mon mémoire in J. Ch. phys., 1911, p. 74.

Digitized by Google

dépolymérisation ou « dissociation physique » des molécules complexes en molécules plus simples est accompagnée d'une contraction, c'est-à-dire d'une augmentation de la densité. — Par analogie, et à titre de supposition, on peut admettre que la dissociation des molécules en ions est également accompagnée d'une contraction de volume.

Dans ce cas, le raisonnement de tout à l'heure devra simplement être modifié en ce sens que l'on dira : l'augmentation de la polarisation rotatoire magnétique avec la dilution (= dissociation électrolytique) est relativement plus grande que celle de la densité, et l'augmentation de l'indice de réfraction avec ce même facteur est relativement plus faible que l'augmentation de la densité.

La conclusion subsiste du reste également, si l'on admet que la densité diminue avec l'ionisation. Il suffit de modifier le raisonnement comme suit : La diminution que subit la polarisation rotatoire magnétique avec la dissociation est plus faible que celle que subit la densité, et la diminution de l'indice de réfraction avec ce même facteur est plus forte que la diminution de la densité.

Mais tant qu'on n'aura pas de données précises concernant les changements de densité avec l'ionisation, il est plus simple de dire : *la dissociation électrolytique provoque une augmentation de la polarisation rotatoire magnétique et une diminution de l'indice de réfraction par rapport à la densité supposée constante.*

Je terminerai en faisant observer que l'on parvient de la sorte à se rendre compte de phénomènes qui ne sont pas susceptibles d'être mesurés directement.

CONCLUSIONS

1. Dans un mélange de 2 liquides, le rapport entre les changements de volume et ceux de polarisation rotatoire magnétique est une quantité constante, invariable avec la concentration.

Digitized by Google

2. Ce rapport, que j'ai nommé « *constante de rotation* » et désigné par Z, possède les attributs suivants :

a) C'est une grandeur caractéristique pour chaque système binaire.

b) Elle augmente quand on considère les mélanges d'un même liquide successivement dans les différents termes d'une série organique (acides gras).

c) Elle diminue, au contraire, dans une même série avec l'augmentation du volume moléculaire, si le nombre d'atomes dans la molécule reste constant (acides halogénés).

d) Pour les corps dissociés électrolytiquement, elle diminue avec la dilution (= avec l'ionisation).

3. Il a été démontré que la dissociation électrolytique des molécules en ions provoque une augmentation de la polarisation rotatoire magnétique et une diminution de l'indice de réfraction par rapport à la densité supposée constante.

4. L'étude comparative de la constante de réfraction A et de la constante de rotation Z montre que ces deux propriétés suivent toujours une marche inverse l'une de l'autre. Cette constatation ne manque pas d'intérêt au point de vue de la structure de la matière.

Liège, octobre 1910.

Institut de Chimie générale de l'Université.

Digitized by Google

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ ET THERMODYNAMIQUE [1].

PAR M.

A. BERTHOUD.

Introduction.

D'après la thermodynamique, pour qu'un système isolé quelconque soit en équilibre, il faut que son entropie soit maximum, c'est-à-dire que dans toute modification virtuelle de l'état du système qui laisse l'énergie interne constante, l'entropie ne varie pas ou diminue. D'après ce principe, un système isolé, formé de parties n'ayant pas toutes la même température, n'est pas en équilibre, car l'égalisation des températures est liée à un accroissement de l'entropie. Or on admet, dans la théorie cinétique, qu'un gaz est formé de molécules animées de vitesses ayant toutes les valeurs imaginables de zéro à l'infini ou, ce qui est équivalent, de molécules ayant toutes les températures du zéro absolu à une température infiniment élevée, en équilibre statistique. Il semble donc qu'il y ait là une exception au deuxième principe de la thermodynamique et qu'un gaz en équilibre cinétique ne soit pas en équilibre thermodynamique.

Cette contradiction n'a jamais beaucoup préoccupé les physiciens, car les lois de la thermodynamique sont des lois *statistiques;* elles n'expriment que des probabilités qui deviennent extraordinairement grandes pour les systèmes formés d'un grand

[1] Mémoire reçu le 4 janvier 1911 *(Réd.)*.

Digitized by Google

nombre de molécules, mais qui ne s'appliquent pas aux molécules prises isolément. On peut se demander néanmoins si le système constitué par les molécules inégalement chaudes d'un gaz, en équilibre entre elles d'après la théorie cinétique, forme réellement une exception aux lois de la thermodynamique. C'est la question que nous nous proposons d'étudier.

On sait que l'entropie d'une molécule-gramme d'un gaz[1] varie en fonction de la température et du volume d'après l'équation :

$$S = R \ln \frac{v_1}{v_0} + c_v \ln \frac{T_1}{T_0} \qquad (1)$$

qui devient, pour une variation isothermique du volume :

$$S = R \ln \frac{v_1}{v_0} \qquad (2)$$

Considérons plusieurs gaz à la même température et sous la même pression, en présence les uns des autres. Dans leur diffusion mutuelle, l'entropie de chacun d'eux s'accroît, ensuite de l'augmentation de volume, comme si les autres n'existaient pas. Soit n_1 le nombre des molécules de l'un d'eux, v_1 son volume initial et v'_1 son volume final. D'après (2) son entropie s'accroît dans la diffusion de :

$$S_1 = n_1 R \ln \frac{v'_1}{v_1}.$$

Une expression analogue s'applique à chacun des gaz. L'accroissement total de l'entropie pendant la diffusion est donc égal à :

$$S = \Sigma S_i = \Sigma n_i R \ln \frac{v'_i}{v_i} \qquad (3)$$

[1] Toutes les fois que, dans la suite, il sera question de l'entropie d'un gaz, il s'agira, à moins d'indication contraire, de l'entropie rapportée à la molécule-gramme.

Digitized by Google

Rappelons enfin que la diffusion, en s'effectuant d'une manière réversible, fournit un travail exprimé par la formule :

$$A = \Sigma n_i RT \ln \frac{v'_i}{v_i}$$

et que pour séparer les gaz après leur diffusion et les ramener dans l'état primitif il faut une dépense de travail exprimée par la même formule.

Si les gaz sont identiques on conçoit qu'il ne peut plus être question de variations de volume ou de concentration pendant la diffusion et que, pendant celle-ci, l'entropie reste constante. La formule (3) ne s'applique donc qu'à la diffusion de gaz chimiquement différents, mais pour qu'elle soit applicable, la plus faible hétérogénéité est suffisante.

Cela posé, on peut supposer que les molécules inégalement chaudes d'un gaz se comportent, quant aux variations de l'entropie pendant la diffusion[1], comme des molécules identiques, que l'entropie du gaz, en d'autres termes, est indépendante de la répartition dans l'espace des molécules n'ayant pas la même température.

Dans cette hypothèse, la théorie cinétique des gaz et la thermodynamique sont inconciliables. Supposons, en effet, que toutes les molécules d'un gaz aient, à un moment donné, la même température. Cet état, d'après la théorie cinétique, ne se maintient pas; les molécules prennent aussitôt des températures différentes et par conséquent l'entropie diminue. Dans cette modification, il n'y aurait en effet, si l'hypothèse énoncée était exacte, aucune cause d'accroissement de l'entropie qui compenserait la

[1] D'après la théorie cinétique, les molécules passent constamment d'une température à une autre. Les molécules inégalement chaudes, ne peuvent donc diffuser en conservant leur état thermique. Il est clair que cela n'a pas d'importance pour la question que nous étudions. Si nous disons que l'entropie varie dans la diffusion des molécules de températures différentes, nous entendons simplement par là que cette grandeur dépend de leur répartition dans l'espace.

Digitized by Google

diminution que subit cette grandeur par la différenciation des températures moléculaires. Nous aurions donc un phénomène se produisant de lui-même, quoique lié à une diminution de l'entropie et auquel par conséquent les lois de la thermodynamique ne s'appliqueraient pas. Mais l'hypothèse que nous avons envisagée ne s'impose nullement.

Dans un mélange de plusieurs gaz, chacun des composants, ainsi que nous l'avons rappelé plus haut, se répartit uniformément dans le volume commun comme s'il était seul, et toute modification de cet état d'équilibre est accompagnée d'une diminution de l'entropie et exige une dépense de travail. Les molécules inégalement chaudes d'un gaz semblent se comporter de la même manière. Dans un gaz en état d'équilibre, toutes les molécules dont la température est comprise entre deux limites déterminées sont uniformément réparties, comme si elles constituaient une substance distincte et cette répartition des molécules ne peut être changée sans que l'équilibre soit détruit. Les molécules inégalement chaudes se comportent ainsi comme si elles étaient chimiquement différentes et on doit admettre que toute modification de leur état d'équilibre exige une dépense de travail et est liée à une diminution de l'entropie. L'entropie par molécule-gramme, d'un ensemble de molécules dont les températures sont comprises entre deux limites données, serait ainsi fonction de leur concentration, et indépendante des autres molécules de même nature mais de températures différentes, comme s'il s'agissait de substances chimiques distinctes. Les molécules inégalement chaudes d'un gaz devraient donc être considérées comme des isomères d'une nature spéciale, ne différant les uns des autres que par leur température et que nous appellerons *isomères thermiques*. La différenciation des températures moléculaires qui, d'après la théorie cinétique, se produirait immédiatement si toutes les molécules avaient à un moment donné la même température, se présenterait ainsi comme une transformation,

Digitized by Google

qui aurait lieu sans dégagement ni absorption de chaleur, du gaz initial en une infinité d'isomères thermiques ayant chacun une très faible concentration et par conséquent une très grande entropie. Dans ce phénomène, l'entropie pourrait donc s'accroître, quoique les variations thermiques moléculaires soient à elles seules liées à une diminution de cette grandeur, et il se pourrait que, dans l'état d'équilibre du gaz, l'entropie soit maximum et qu'ainsi les lois de la thermodynamique soient applicables au système considéré.

Si l'hypothèse que les molécules inégalement chaudes se comportent comme des isomères distincts est justifiée, les lois de la thermodynamique, appliquées à l'étude d'un gaz assimilé à un système chimique, et la théorie cinétique doivent conduire à des résultats concordants. C'est la question qu'il s'agit d'étudier. Mais avant d'aborder le problème général et relativement complexe des conditions d'équilibre thermodynamique d'un gaz, nous étudierons une question plus simple, à savoir, la loi suivant laquelle varie avec la température moyenne, le nombre des molécules dont les températures sont comprises entre deux limites déterminées.

Variations de la concentration d'un isomère thermique en fonction de la température moyenne du gaz.

Soit un mélange de deux isomères gazeux A et B en équilibre. Si les capacités calorifiques c et c' de chacun des gaz sont invariables, la constante d'équilibre K varie en fonction de la température d'après la formule thermodynamique :

$$\ln \frac{K_1}{K_0} = \frac{Q_0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{a}{R} \cdot \ln \frac{T_0}{T_1} \qquad (4)$$

a représente la diminution de l'effet thermique de la réaction

Digitized by Google

considérée, pour chaque degré dont la température s'élève et Q_0 l'effet thermique au zéro absolu.

Si les concentrations b_1 et b_0 de B sont très faibles par rapport aux concentrations a_0 en a_1 de A, ces dernières sont sensiblement constantes et la formule (4) devient :

$$\ln \frac{b_1}{b_0} = \frac{Q_0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{a}{R} \ln \frac{T_0}{T_1} \qquad (5)$$

Cette formule resterait applicable si A représentait non une substance déterminée mais un mélange de plusieurs isomères en équilibre entre eux.

Considérons les molécules d'un gaz dont les températures sont comprises entre deux limites très rapprochées T et T + ΔT comme une substance particulière en équilibre avec le reste de la masse gazeuse, envisagée comme une autre substance ou mieux comme un mélange de substances différentes en équilibre entre elles, et appliquons la formule (5) à ce système. La quantité désignée par Q_0 est ici la chaleur absorbée par une molécule-gramme du gaz passant du zéro absolu à une température comprise dans l'intervalle T à T + ΔT que nous pouvons considérer comme égale à T puisque ΔT est très faible. Si nous admettons comme précédemment, et comme cela a lieu pour un gaz parfait, que la capacité calorifique c_v est constante, on a :

$$Q_0 = c_v T .$$

La quantité a est évidemment égale à c_v. En désignant par n_1 et n_0 les concentrations des molécules dont les températures sont comprises entre T et T + ΔT, lorsque la température moyenne du gaz est T_1 ou T_0, on a d'après (5) :

$$\ln \frac{n_1}{n_0} = \frac{c_v T}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{c_v}{R} \ln \frac{T_0}{T_1} \qquad (6)$$

Appliquée aux gaz monoatomiques pour lesquels $c_v : R = 3 : 2$, la formule (6) devient :

Digitized by Google

$$\ln \frac{n_1}{n_0} = \frac{3T}{2}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{3}{2}\ln\frac{T_0}{T_1}. \qquad (7)$$

La théorie cinétique des gaz fournit aussi un moyen de calculer le rapport $n_1 : n_0$ et permet ainsi de contrôler les formules thermodynamiques (6) et (7).

D'après Maxwell, la loi de répartition des molécules d'après leurs vitesses est exprimée par la formule[1] :

$$n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot N \left(\frac{3}{2g^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\frac{u^2}{g^2}} u^2 \Delta u \qquad (8)$$

dans laquelle N est le nombre des molécules contenues dans le gaz considéré, n le nombre des molécules dont les vitesses sont comprises entre u et $u + \Delta u$ et g la moyenne quadratique des vitesses.

Si on désigne par n_1 et n_0 les valeurs de n correspondant à deux valeurs déterminées g_1 et g_0 de g, la formule (8) nous donne :

$$\frac{n_1}{n_0} = \left(\frac{g_0^3}{g_1^3}\right)^2 e^{-\frac{3u^2}{2}\left(\frac{1}{g_1^2} - \frac{1}{g_0^2}\right)}$$

ou bien

$$\ln \frac{n_1}{n_0} = -\frac{3u^2}{2}\left(\frac{1}{g_1^2} - \frac{1}{g_0^2}\right) + \frac{3}{2}\ln\frac{g_0^3}{g_1^3}$$

La température d'un gaz étant proportionnelle au carré de la vitesse des molécules, on a, en représentant par T, T_0 et T_1 les températures correspondant aux vitesses u, g_0 et g_1 :

$$\ln \frac{n_1}{n_0} = \frac{3T}{2}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{3}{2}\ln\frac{T_0}{T_1} \qquad (9)$$

On voit que les formules (7) et (9) sont identiques. Il y a donc pour les gaz monoatomiques une concordance parfaite entre les

[1] Voir par exemple : Chwolson, *Traité de physique*, tome I.

Digitized by Google

données de la thermodynamique et celles de la théorie cinétique. Mais les formules (6) et (9) sont différentes; la concordance est donc limitée aux gaz monoatomiques et ne se retrouve pas pour les autres.

On ne conçoit guère pourquoi les principes de la thermodynamique s'appliqueraient à certains gaz et non à tous et pourquoi, dans cette question, les gaz monoatomiques occuperaient une place à part. On est ainsi conduit à se demander si la formule de Maxwell exprime bien la loi générale de la répartition des vitesses moléculaires pour un gaz quelconque ou bien, si elle ne s'applique pas plutôt à une catégorie de gaz seulement, aux gaz monoatomiques. Nous laissons momentanément cette question de côté; nous y reviendrons après avoir étudié les conditions d'équilibre thermodynamique du système gazeux considéré.

Conditions d'équilibre thermodynamique des molécules d'un gaz.

La question que nous nous proposons d'étudier ici est la suivante : un gaz en équilibre cinétique est-il aussi en équilibre thermodynamique, en d'autres termes, son entropie, dans l'hypothèse que les molécules inégalement chaudes constituent des isomères distincts, est-elle maximum?

Cette question est beaucoup plus délicate que celle que nous venons d'étudier.

Signalons une première difficulté, qui ne se présente pas dans l'étude des systèmes chimiques proprement dits auxquels le système considéré est comparable. Entre deux substances chimiques, si voisines qu'elles soient, il y a toujours une certaine discontinuité et la concentration de chacune d'elles, dans un système donné en équilibre, est une grandeur parfaitement définie. Les isomères thermiques forment, au contraire, une série conti-

Digitized by Google

nue. L'intervalle dans lequel les températures des molécules doivent être comprises pour qu'on puisse considérer ces molécules comme appartenant à un même isomère thermique, peut être infiniment petit mais non absolument nul. Pour la question qui nous occupe, les valeurs absolues de ces intervalles n'importent pas; nous n'avons à considérer que leurs valeurs relatives. On peut, quant à celles-ci, faire plusieurs hypothèses. On peut admettre, par exemple, que tous ces intervalles sont égaux, que si les molécules dont les températures sont comprises entre T et $T + \Delta T$ constituent un isomère, celles dont les températures sont comprises entre T_1 et $T_1 + \Delta T$ ou T_2 et $T_2 + \Delta T$, etc., en constituent d'autres; ou bien que ces intervalles sont proportionnels aux températures absolues correspondantes, c'est-à-dire que si l'intervalle T à $T + \Delta T$ représente un isomère, les intervalles T à $T + \Delta T_1$, T_2 à $T_2 + \Delta T_2$, etc., satisfaisant à la condition :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta T_1}{T_1} = \frac{\Delta T_2}{T_0} = \ldots\ldots$$

en représentent d'autres. On pourrait naturellement faire bien d'autres hypothèses et il y a nécessairement quelque chose d'arbitraire dans le choix auquel on s'arrête. La difficulté est cependant plus apparente que réelle.

Considérons plusieurs isomères chimiques, gazeux ou dissous, en équilibre entre eux et ayant par conséquent la même énergie libre. Si la vitesse avec laquelle ils se transforment les uns dans les autres est assez grande, leur mélange se comporte comme une substance unique dont l'énergie libre par molécule-gramme est égale à celle de chacun d'eux pris isolément. Dans l'étude des conditions d'équilibre d'un système dont ce mélange ferait partie, on pourrait donc le considérer, sans que le résultat en soit modifié, comme une substance particulière; on pourrait, de même, partager ces isomères en plusieurs groupes et considérer chacun de ceux-ci comme une substance spéciale.

Digitized by Google

Toutes les molécules dont les températures sont comprises entre deux limites très rapprochées, ont sensiblement la même énergie libre et les considérations qui précèdent leur sont applicables. On peut donc, quant au nombre des isomères thermiques compris dans un faible intervalle de température, faire l'hypothèse qui convient le mieux et admettre, en particulier, qu'il n'y en a qu'un seul. Il en résulte que les intervalles de température correspondant aux divers isomères thermiques peuvent être choisis arbitrairement. Les difficultés de calcul dépendent du choix auquel on s'arrête, mais le résultat en est indépendant. Nous ferons donc l'hypothèse qui entraîne les calculs les plus simples, à savoir : que les intervalles en question sont proportionnels aux températures absolues correspondantes. Nous supposerons ensuite des intervalles égaux et nous vérifierons ainsi que les deux hypothèses, conformément à ce qui précède, conduisent au même résultat.

Une autre difficulté plus réelle se présente dans le calcul de la différence d'entropie de deux isomères thermiques en fonction de leur température et de leur concentration.

On sait que l'entropie d'un gaz varie avec la température et la concentration d'après la formule :

$$S = R \ln \frac{c_0}{c_1} + c_v \ln \frac{T_1}{T_0}. \qquad (1)$$

D'après notre hypothèse même, l'entropie d'un groupe de molécules dont les températures sont comprises entre des limites très rapprochées n'est pas égale à celle de la même masse de gaz occupant le même volume à la même température moyenne, mais en équilibre cinétique. Dans le passage du premier état au second, il y a un accroissement de l'entropie. On ne peut donc admettre purement et simplement que la formule (1) exprime la différence d'entropie de deux isomères thermiques de température T_0 et T_1 et de concentration c_0 et c_1. La question doit être

Digitized by Google

examinée de plus près. Considérons séparément l'influence de la concentration et celle de la témpérature.

Le calcul des variations de l'entropie d'un isomère thermique en fonction de sa concentration ne présente aucune difficulté. Soit une masse de gaz passant isothermiquement du volume v_0 à v_1. L'accroissement d'entropie par molécule-gramme est égale à :

$$S = R \ln \frac{v_1}{v_0} = R \ln \frac{c_0}{c_1}$$

Dans ce phénomène, le nombre des molécules comprises entre deux limites données de température ne change pas ; la concentration de chaque isomère thermique varie ainsi dans le même rapport que la concentration de l'ensemble du gaz. Indépendamment de la théorie cinétique, on peut en donner une preuve fondée sur le principe de Le Chatelier. Une compression du gaz, par exemple, ne peut, d'après ce principe, modifier les rapports des concentrations des différents isomères thermiques, que si cette modification entraîne une diminution de la pression. Or, la température étant constante, un changement des rapports des concentrations ne peut avoir aucune influence sur la pression, et par conséquent ne doit pas se produire. Ainsi, dans une compression ou une dilatation du gaz, la concentration de chacun des isomères thermiques varie dans le même rapport ; il faut en conclure que pour chacun d'eux la variation d'entropie, rapportée à la molécule-gramme, est la même que pour le gaz pris dans son ensemble. Si α_0 et α_1 sont les concentrations initiale et finale d'un isomère quelconque, l'accroissement de son entropie est donc égale à :

$$S = R \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \qquad (10)$$

Quant à la loi exprimant l'influence de la température, et qui dépend d'ailleurs des valeurs relatives attribuées aux intervalles

Digitized by Google

thermiques correspondant aux différents isomères, on ne peut pas l'établir sans rien emprunter à la théorie cinétique.

Supposons qu'on chauffe un gaz de T_0 à T_1. Dans ce phénomène, d'après la théorie des gaz, la température de chacune des molécules s'élève dans le même rapport; les molécules dont les températures étaient dans l'état initial comprises dans l'intervalle T'_0 à $T'_0 + \Delta T'_0$, se trouvent dans l'état final comprises entre les limites T'_1 et $T'_1 + \Delta T'_1$ satisfaisant à la condition :

$$\frac{\Delta T'_0}{\Delta T'_1} = \frac{T'_0}{T'_1} = \frac{T_0}{T_1}.$$

Cette loi se déduit aisément de la formule de Maxwell. Indépendamment de celle-ci, on conçoit, sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans de plus amples détails, que si la température, c'est-à-dire l'énergie cinétique moyenne des molécules, s'élève dans un certain rapport, les quantités d'énergie que les molécules se cèdent mutuellement dans leurs chocs, et par conséquent l'énergie cinétique et la température de chaque molécule s'élèvent aussi dans ce rapport. Mais si la théorie cinétique ne laisse aucun doute quant à l'exactitude de cette loi, nous ne voyons guère comment on pourrait en donner une preuve rigoureuse fondée sur la thermodynamique, tant qu'on ne connaît pas la loi suivant laquelle l'entropie d'un isomère thermique varie avec la température et qu'il s'agit précisément de trouver. En toute rigueur, il conviendrait de ne pas faire état ici de preuves tirées de la théorie cinétique, puisque nous nous proposons de chercher si les données de la théorie cinétique, exprimées par la formule de Maxwell, concordent avec celles de la thermodynamique. On remarquera cependant que la loi énoncée plus haut n'implique en aucune façon celle de la répartition des molécules d'après leur température. En prenant cette loi comme point de départ des considérations qui suivent, nous ne préjugeons pas du résultat.

Digitized by Google

Cela posé, admettons que les intervalles de température correspondant aux divers isomères thermiques soient proportionnels aux températures absolues. Dans cette hypothèse et d'après ce qui précède, quand, sans changer son volume, on élève la température d'un gaz de T_0 à T_1, celle de chaque isomère thermique s'élève dans le même rapport, ou plus exactement, chaque isomère de température moyenne quelconque T'_0 est remplacé par un autre de même concentration et de température T'_1, telle qu'on ait :

$$T'_0 : T'_1 = T_0 : T_1 .$$

En ce sens il n'y a pas, dans ce phénomène, des changements de concentration qui entraîneraient des variations de l'entropie, et pour chacun des isomères, le phénomène est le même que pour leur ensemble. La conclusion qui paraît s'imposer est que l'accroissement de l'entropie par molécule-gramme est le même pour chacun des isomères thermiques que pour l'ensemble du gaz, et qu'on a par conséquent pour les isomères envisagés plus haut :

$$S = c_v \ln \frac{T'_1}{T'_0} . \qquad (11)$$

La différence de l'entropie de deux isomères thermiques de température T_0 et T_1 et de concentration α_0 et α_1, dans l'hypothèse où les intervalles ΔT_0 et ΔT_1 qui leur correspondent sont proportionnels aux températures absolues T_0 et T_1, serait donc d'après (10) et (11) :

$$S = R \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_1} + c_v \ln \frac{T_1}{T_0} \qquad (12)$$

qui devient pour les gaz monoatomiques :

$$S = 2 \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_1} + 3 \ln \frac{T_1}{T_0} . \qquad (13)$$

Cela admis, proposons-nous de calculer si l'entropie est ma-

Digitized by Google

ximum dans un gaz en l'état d'équilibre cinétique exprimé par la formule de Maxwell. Cette dernière peut être mise sous la forme :

$$n = \mathrm{K} \,.\, \mathrm{N} e^{-\frac{3}{2}\frac{u^2}{g^2}} \frac{u^2 \Delta u}{g^3}$$

ou bien

$$\ln n = -\frac{3}{2}\frac{u^2}{g^2} + \ln \frac{u^2 \Delta u}{g^3} + \mathrm{K}_1$$

d'où on tire, en désignant par n_0 et n_1 les nombres de molécules dont les vitesses sont comprises entre les limites u_0 et $u_0 + \Delta u_0$, et u_1 et $u_1 + \Delta u_1$:

$$\ln \frac{n_0}{n_1} = -\frac{3}{2}\frac{u_0^2 - u_1^2}{g^2} + \ln \frac{u_0^2 \Delta u_0}{u_1^2 \Delta u_1} \qquad (14)$$

Si on désigne par T_0, T_1, $\mathrm{T}_0 + \Delta \mathrm{T}_0$ et $\mathrm{T}_1 + \Delta \mathrm{T}_1$ les températures correspondant aux vitesses u_0, u_1, $u_0 + \Delta u_0$ et $u_1 + \Delta u_1$, on a :

$$u_0^2 : u_1^2 = \mathrm{T}_0 : \mathrm{T}_1 \qquad (15)$$

d'où en différenciant :

$$\frac{u_0 \Delta u_0}{u_1 \Delta u_1} = \frac{\Delta \mathrm{T}_0}{\Delta \mathrm{T}_1} \qquad (16)$$

Pour que n_0 et n_1 soient les nombres de molécules de deux isomères thermiques contenues dans le gaz, il faut dans l'hypothèse où nous nous sommes placés, que :

$$\Delta \mathrm{T}_0 : \Delta \mathrm{T}_1 = \mathrm{T}_0 : \mathrm{T}_1$$

ou bien, d'après (15) et (16)

$$\Delta u_0 : \Delta u_1 = u_0 : u_1 \,. \qquad (17)$$

En tenant compte de (15) et (17) et en représentant par T la température correspondant à la vitesse g, la formule (14) devient :

$$\ln \frac{n_0}{n_1} = -\frac{3}{2}\frac{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_1}{\mathrm{T}} + \frac{3}{2} \ln \frac{\mathrm{T}_0}{\mathrm{T}_1}$$

Digitized by Google

d'où enfin, si on représente par α_0 et α_1 les concentrations des deux isomères thermiques :

$$\frac{3(T_1 - T_0)}{T} = 2 \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_1} + 3 \ln \frac{T_1}{T_0}. \qquad (18)$$

D'après (13), le deuxième membre de cette égalité exprime, pour un gaz monoatomique, la différence d'entropie des deux isomères considérés.

Supposons qu'on fasse subir au gaz les modifications virtuelles suivantes, laissant l'énergie interne invariable : une partie infiniment petite dm d'une molécule-gramme est portée de T_0 à T_1, tandis qu'une autre quantité dm' du gaz passe de T'_0 à T'_1. Pour que l'énergie interne reste invariable, il suffit qu'on ait :

$$dm(T_1 - T_0) + dm'(T'_1 - T'_0) = 0 \qquad (19)$$

Dans la première de ces modifications, l'entropie s'accroît d'après (18) de :

$$dS = \frac{3dm(T_1 - T_0)}{T}$$

dans la deuxième de :

$$dS' = \frac{3dm'(T'_1 - T'_0)}{T}$$

En tenant compte de (19), on a évidemment :

$$dS + dS' = 0. \qquad (20)$$

Ainsi pour un gaz monoatomique, dans cette double modification, l'entropie reste constante. Il en serait naturellement de même encore si plusieurs modifications semblables se produisaient simultanément. Or, tout changement dans l'état de répartition des molécules d'après leur vitesse, peut se décomposer en modifications analogues. Nous sommes donc conduit à la conclusion suivante :

Digitized by Google

Dans toute modification virtuelle infiniment petite de l'état de répartition, d'après leur température, des molécules d'un gaz monoatomique en équilibre cinétique, l'entropie reste constante. L'entropie est donc maximum et le gaz en équilibre cinétique est aussi en équilibre thermodynamique.

Nous avons admis, dans ce qui précède, que les intervalles dans lesquels sont comprises les températures des molécules qui constituent un même isomère thermique, sont proportionnels aux températures absolues correspondantes. D'après ce que nous avons vu plus haut, le résultat auquel nous sommes arrivé doit être indépendant de cette hypothèse purement arbitraire. Pour le vérifier, faisons une autre hypothèse et supposons que chaque isomère thermique est formé par les molécules dont les températures sont comprises dans des intervalles égaux dont la valeur peut rester indéterminée.

Il s'agit de chercher d'abord la loi suivant laquelle varie alors l'entropie des isomères thermiques en fonction de leur température et de leur concentration.

Soit deux groupes de molécules dont les températures sont comprises dans les intervalles T_0 à $T_0 + \Delta T_0$ et T_1 à $T_1 + \Delta T_1$, tels qu'on ait :

$$T_1 : T_0 = \Delta T_1 : \Delta T_0 = r \qquad (21)$$

La différence, rapportée à la molécule-gramme, de l'entropie de deux groupes quelconques de molécules est une grandeur parfaitement déterminée et par conséquent indépendante des valeurs relatives attribuées aux intervalles correspondant aux divers isomères thermiques. Si donc on représente par α_0 et α_1 les concentrations respectives des deux groupes de molécules considérés, la différence de leur entropie par molécule-gramme est exprimée par la formule (12) :

$$S = R \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_1} + c_v \ln \frac{T_1}{T_0} \qquad (12)$$

Digitized by Google

Mais α_0 et α_1, d'après notre nouvelle hypothèse ne sont plus, comme précédemment, les concentrations de deux isomères thermiques. Nous pouvons admettre que le premier groupe de molécules de concentration α_0 constitue un isomère thermique; le second correspondant à l'intervalle ΔT_1 en forme alors r. Chacun d'eux, si l'intervalle ΔT_1 est assez petit, a sensiblement la même température, la même concentration α'_1, égale à $\alpha_1 : r$ et la même entropie, égale par molécule-gramme à celle de l'ensemble des molécules dont les températures sont comprises dans l'intervalle ΔT_1. La formule (12) donne donc la différence d'entropie de l'isomère T_0 et de chacun de ceux dont les températures sont comprises entre T_1 et $T_1 + \Delta T_1$. La formule cherchée, exprimant cette différence en fonction des températures et des concentrations des isomères considérés, s'obtiendra en remplaçant dans (12) α_1 par l'expression équivalente $\alpha'_1 . r$. On aura :

$$S = R \ln \frac{\alpha'_0}{\alpha'_1 r} + c_v \ln \frac{T_1}{T_0}$$

ou, d'après (21) :

$$S = R \ln \frac{\alpha'_0}{\alpha'_1} + (c_v - R) \ln \frac{T_1}{T_0} \qquad (22)$$

qui devient pour les gaz monoatomiques :

$$S = 2 \ln \frac{\alpha'_0}{\alpha'_1} + \ln \frac{T_1}{T_0}. \qquad (23)$$

Cherchons maintenant, comme précédemment, si l'entropie d'un gaz en équilibre cinétique est maximum.

De la formule de Maxwell, nous avons déduit la suivante :

$$\ln \frac{n_0}{n_1} = -\frac{3}{2} \frac{u_0^2 - u_1^2}{g^2} + \ln \frac{u_0^2 \Delta u_0}{u_1^2 \Delta u_1} \qquad (14)$$

Pour que n_0 et n_1 représentent les nombres de molécules de deux isomères thermiques contenus dans le gaz, il faut, dans

Digitized by Google

l'hypothèse actuelle, que Δu_0 et Δu_1 correspondent à des différences de température ΔT_0 et ΔT_1 égales entre elles. D'après (16) cette condition est réalisée si on a :

$$u_0 \Delta u_0 = u_1 \Delta u_1 \quad . \tag{24}$$

En tenant compte de (24) la formule (14) devient

$$\ln \frac{n_0}{n_1} = -\frac{3}{2} \frac{u_0^2 - u_1^2}{g^2} + \ln \frac{u_0}{u_1}$$

d'où on tire aisément :

$$\frac{3(T_1 - T_0)}{T} = 2 \ln \frac{\alpha_0'}{\alpha_1'} + \ln \frac{T_1}{T_0} \tag{25}$$

D'après (23), le deuxième membre exprime, pour un gaz monoatomique, la différence d'entropie des deux isomères thermiques considérés. On pourrait répéter le raisonnement que nous avons fait plus haut; on serait conduit à la même conclusion, à savoir : que dans un gaz monoatomique en équilibre cinétique l'entropie est maximum.

Ce résultat est donc, conformément à ce que nous avons dit plus haut, indépendant des valeurs relatives attribuées aux intervalles correspondant aux divers isomères thermiques. Il est clair que s'il en était autrement, son importance en serait singulièrement diminuée. Remarquons cependant que l'hypothèse d'après laquelle ces intervalles croissent proportionnellement aux températures absolues, présente un intérêt particulier, car c'est dans ce cas seulement que la loi suivant laquelle l'entropie varie avec la température est la même pour les isomères thermiques que pour les gaz ordinaires.

La concordance que nous obtenons entre les données de la thermodynamique et celles de la théorie cinétique est limitée aux gaz monoatomiques. Pour les autres, nous retrouvons le

Digitized by Google

désaccord déjà signalé dans l'étude de la première question. Nous avons donc à chercher, comme il a été dit plus haut, si la formule de Maxwell a bien la généralité qu'on lui prête ordinairement ou si elle ne s'applique pas plutôt aux gaz monoatomiques seulement.

La formule de Maxwell s'applique-t-elle à tous les gaz?

La loi de Maxwell a été l'objet de critiques très vives de la part de Bertrand, qui déclare insoluble le problème que Maxwell s'est proposé de résoudre. Cette manière de voir n'est pas cependant celle de tous les physiciens. De l'avis de chacun, la première démonstration, donnée par Maxwell, qui est classique et qu'on trouve dans les traités de physique [1], n'a pas une grande valeur [2]. Mais d'autres démonstrations ont été proposées, par Maxwell [3] lui-même, qui a reconnu l'insuffisance de la première, par Boltzmann [4], Lorentz [5], Kirchhoff [6], Cellérier [7]. Ce sont donc les maîtres les plus éminents de la physique mathématique qui se sont occupés de cette question et qui ne partagent pas l'opinion de Bertrand et nous pouvons nous autoriser de ces noms pour admettre que ces démonstrations ont une réelle valeur. Nous devons cependant, pour répondre à la question qui forme le titre de ce chapitre, examiner les hypothèses sur lesquelles elles se fondent et nous trouvons dans toutes, cette supposition, énoncée d'une manière plus ou moins explicite et considérée comme évidente, que dans chacun des chocs qui se produisent entre deux molé-

[1] Voir par ex.: Chwolson, *Traité de physique*, tome I.

[2] Voir à ce sujet, la polémique entre Bertrand et Boltzmann, C. R., **122**, p. 963, 1083, 1173, 1314.

[3] Phil. Mag., 1868, IV, vol. XXXV.

[4] *Leçons sur la théorie des gaz.*

[5] Sitzb. der Wien. Ac., 1887, II, tome 95.

[6] *Vorlesungen über Wärmetheorie*, p. 142.

[7] Arch. Sc. phys. et nat., VI, 1881.

Digitized by Google

cules identiques ou différentes, l'énergie cinétique du mouvement de translation est conservée, ce qui revient à admettre que l'énergie interne moléculaire est sans influence sur les changements de vitesse qui se produisent dans ces chocs. Il est clair que cette hypothèse, qui a l'avantage de simplifier un problème très compliqué, est exacte pour les gaz monoatomiques dont l'énergie interne est nulle; mais l'est-elle encore dans le cas d'un gaz polyatomique? On conçoit que s'il en était autrement la formule de Maxwell ne s'appliquerait qu'aux premiers.

On ne sait rien du mécanisme par lequel, dans les rencontres de molécules, l'énergie de l'une se transmet à l'autre. Il est cependant évident que les phénomènes qui se produisent dans ces rencontres sont soumis au principe de la conservation de l'énergie. D'autre part, d'après la théorie cinétique, dans un gaz donné, l'énergie du mouvement de translation des molécules, que dans la suite, pour abréger, nous appellerons simplement l'énergie cinétique, et l'énergie interne des mouvements atomiques sont dans un rapport constant égal à $3 : (c_v - 3)$; dans les changements de vitesse des molécules, ces deux formes de l'énergie varient donc simultanément dans ce rapport.

Cela posé, peut-on admettre que dans le choc de deux molécules différentes, l'énergie cinétique soit conservée. Considérons d'abord deux molécules, l'une monoatomique m, l'autre polyatomique m_1 et supposons qu'elles se rencontrent de manière que la vitesse de m_1 s'accélère; l'énergie de m diminue d'une certaine quantité cédée à m_1. Mais tandis que la diminution d'énergie subie par m ne porte que sur l'énergie cinétique, l'énergie reçue par m_1 se répartit entre l'énergie cinétique et l'énergie interne dans le rapport de $3 : (c_v - 3)$. L'énergie cinétique ne reste donc pas invariable, mais décroît; elle augmenterait, au contraire, dans une rencontre où l'énergie serait cédée par la molécule m_1 à la molécule m.

Pour les molécules polyatomiques, on arriverait aussi à la

Digitized by Google

conclusion que l'énergie cinétique n'est pas en général conservée dans chaque choc; il faudrait, pour qu'elle le soit, que les molécules qui se rencontrent soient identiques ou que simplement elles aient la même capacité calorifique. On conçoit d'ailleurs que, même dans les rencontres de molécules identiques, quoique l'énergie cinétique soit conservée, les variations de vitesse soient fonction de l'énergie interne. Pour que l'énergie interne n'ait pas d'influence et que, dans un choc de deux molécules polyatomiques identiques, la variation de vitesse de chacune d'elles soit la même que pour des molécules monoatomiques de même masse, se rencontrant dans les mêmes conditions de vitesse et de directions relatives, il faudrait, une variation de l'énergie cinétique étant toujours liée à une variation proportionnelle de l'énergie interne, que la molécule qui cède à l'autre de l'énergie, lui transmette la même quantité d'énergie cinétique que si les molécules étaient monoatomiques, et en plus une quantité proportionnelle d'énergie interne; il faudrait, en d'autres termes, que dans ce phénomène de transmission d'énergie, l'énergie interne se comporte comme l'énergie cinétique, que la quantité d'énergie cédée dans un choc par une molécule à une autre identique, dépende non seulement de la masse, de la vitesse et des conditions dans lesquelles se produit la rencontre, mais que, toutes choses égales d'ailleurs, elle soit proportionnelle à la capacité calorifique des molécules considérées. Or, cette hypothèse paraît inadmissible. Si elle était exacte, dans le mélange de deux gaz ayant la même température, l'un polyatomique m_1, l'autre monoatomique m, les molécules m_1 dans leur ensemble céderaient aux molécules m, par leurs chocs, plus d'énergie qu'elles n'en recevraient elles-mêmes. L'énergie cinétique moyenne des molécules m s'accroîtrait et celle des molécules m_1 diminuerait; les deux gaz, en d'autres termes, prendraient des températures différentes. Il en serait de même d'un mélange de deux gaz quelconques, n'ayant pas la même capacité calorifique. La température donnée par le

Digitized by Google

thermomètre ne serait celle ni de l'un ni de l'autre des gaz mélangés, mais une moyenne.

Cette conclusion est contredite par les faits. On conçoit, en effet, que si elle était exacte, la température particulière de chaque gaz serait fonction de la proportion des gaz mélangés. La constante de vitesse d'une réaction entre gaz, qui est très sensible aux variations de température, ne conserverait donc pas en général sa valeur, si on ajoutait au mélange un gaz inerte ou simplement un excès de l'un des réactifs; elle varierait même dans le cours de la réaction, ensuite des changements de composition du mélange. Remarquons encore que cette différenciation des températures des gaz mélangés se réduirait à une transformation d'énergie interne en énergie cinétique; or, la température et la pression d'un gaz pour un volume donné ne dépendent que de cette dernière. Dans le mélange sans changement de volume de deux gaz de capacités calorifiques différentes, pris à la même température et sous la même pression, on devrait donc observer un accroissement de pression et une élévation de température. On sait qu'on ne constate jamais rien de semblable.

Nous sommes donc amenés à conclure, d'une part, que dans la rencontre de deux molécules différentes, la quantité d'énergie cédée de l'une à l'autre ne dépend pas de l'énergie interne, et il est évident que cette conclusion peut être étendue aux rencontres de molécules identiques; d'autre part, que cette énergie se répartit entre l'énergie cinétique et l'énergie interne dans le rapport de 3 : $(c_v - 3)$, puisque ces deux formes de l'énergie existent toujours dans ce rapport.

Il est difficile de se faire une idée du mécanisme de ces transformations d'énergie, mais ce n'est pas une raison de ne pas les admettre, d'autant plus qu'elles se produisent de la même manière dans la dilatation et la compression des gaz. Soit en effet deux volumes égaux de deux gaz n'ayant pas la même capacité calorifique, à la même température et sous la même pression. Si

Digitized by Google

chacun d'eux subit une même dilatation adiabatique suffisamment faible, le travail fourni est sensiblement le même pour les deux gaz, mais l'abaissement de température ou la diminution d'énergie cinétique est différente ; ils sont en raison inverse des capacités calorifiques. L'énergie cédée pendant la dilatation par les molécules, dans leurs chocs contre la paroi qui se déplace, est indépendante de leur énergie interne, mais la perte d'énergie des molécules se répartit dans le rapport de $3 : (c_v - 3)$ entre l'énergie cinétique et l'énergie interne.

L'analogie est donc complète entre les transformations d'énergie cinétique et d'énergie interne que nous avons été conduit à admettre dans les rencontres de molécules et celles qui, de l'avis de tous les physiciens, ont lieu dans la compression ou la dilatation d'un gaz.

Nous croyons ainsi avoir montré que les changements de vitesse résultant des rencontres de molécules, et par conséquent la répartition des molécules d'après leur vitesse, sont fonction de l'énergie moléculaire interne ou de la capacité calorifique. On conçoit que dans un gaz, les vitesses moléculaires très éloignées de la moyenne soient d'autant moins probables que la capacité calorifique est plus grande et que si cette dernière devenait infiniment grande, toutes les vitesses des molécules tendraient vers la même valeur.

La formule de Maxwell, établie dans l'hypothèse que l'énergie interne n'a pas d'influence dans les changements de vitesse qui se produisent dans les chocs des molécules, ne peut donc s'appliquer qu'aux gaz pour lesquels cette hypothèse se justifie, c'est-à-dire aux gaz monoatomiques.

Les formules thermodynamiques (6) et (12) ne peuvent donc être contrôlées par la formule de Maxwell que pour ces gaz seulement, et puisque, dans le seul cas où ce contrôle est possible, ces formules sont confirmées par les données de la théorie cinétique, on peut admettre qu'elles sont justes et s'appliquent à tous les gaz.

Digitized by Google

Formule de Maxwell généralisée.

Il serait intéressant de connaître la forme générale, applicable à tous les gaz, que prendrait la formule de Maxwell si on tenait compte de l'énergie interne des molécules. Sans nous livrer à ce sujet à des hypothèses, nous constaterons qu'il suffirait, pour qu'il y ait accord dans les deux questions étudiées, entre les données de la théorie cinétique et celles de la thermodynamique, de remplacer dans la formule de Maxwell, mise sous la forme :

$$n = c \,.\, \mathrm{N} e^{-\frac{3}{2}\frac{u^2}{g^2}} \left(\frac{u}{g}\right)^3 \frac{\Delta u}{u}$$

l'exposant *3*, qui est la capacité calorifique d'un gaz monoatomique, par la capacité calorifique c_v du gaz considéré. On obtient ainsi :

$$n = \mathrm{C} \,.\, \mathrm{N} \,.\, e^{-\frac{c_v}{2}\frac{u^2}{g^2}} \left(\frac{u}{g}\right)^{c_v} \frac{\Delta u}{u} \qquad (26)$$

Il y a intérêt à examiner cette formule de plus près. Nous allons montrer d'abord que le coefficient C n'a pas la même valeur pour tous les gaz, et que cette valeur est d'autant plus élevée que la capacité calorifique est plus grande.

Considérons deux gaz ayant des capacités calorifiques différentes c_v et c_v', en quantités équimoléculaires. Supposons que dans chacun d'eux la moyenne quadratique des vitesses ait la même valeur g et représentons par n et n' les nombres de molécules de l'un et de l'autre dont les vitesses sont comprises entre les limites communes u et $u + \Delta u$. En représentant par K et K′ les log. népériens de C et C′ on tire aisément de (26)

$$\ln \frac{n}{n'} = -\frac{c_v - c_v'}{2}\frac{u^2}{g^2} + \frac{c_v - c_v'}{2} \ln \frac{u^2}{g^2} + \mathrm{K} - \mathrm{K}'$$

Digitized by Google

ou bien

$$\ln \frac{n}{n'} = \frac{c'_v - c_v}{2} \left(\frac{u^2}{g^2} - \ln \frac{u^2}{g^2} \right) + K - K' \qquad (27)$$

Supposons $c_v' > c_v$. La quantité entre parenthèses est toujours positive, puisqu'un nombre est toujours plus grand que son log. népérien. Par conséquent, si K était égal ou supérieur à K', le nombre n serait plus grand que n' pour toute valeur de u. Cela n'est pas possible, puisque les deux gaz renferment le même nombre de molécules. Il faut donc que K' soit plus grand que K et C' plus grand que C.

On sait que pour les gaz monoatomiques on a :

$$C = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \qquad (28)$$

Il n'est pas invraisemblable que la valeur de C relative à un gaz quelconque s'obtiendrait en remplaçant dans (28) le nombre 3 par c_v. On aurait alors :

$$C = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{c_v}{2} \right)^{\frac{c_v}{2}}$$

Revenons à la formule (27) qu'on peut mettre sous la forme :

$$\ln \frac{n}{n'} = \frac{c'_v - c_v}{2} \left(\frac{u^2}{g^2} - \ln \frac{u^2}{g^2} - K_1 \right)$$

où K_1 représente la quantité positive :

$$\frac{2(K' - K)}{c'_v - c_v}$$

L'expression :

$$\frac{u^2}{g^2} - \ln \frac{u^2}{g^2} - K_1$$

Digitized by Google

est positive pour les valeurs très faibles ou très grandes du rapport $u^2 : g^2$, tandis qu'elle est négative pour les valeurs moyennes de ce rapport et s'annule pour deux valeurs u_1 et u_2 de u. Par conséquent $n > n'$ pour les valeurs de u suffisamment éloignées de g, tandis que $n' > n$ pour les valeurs de u voisines de g. Ainsi, quand la capacité calorifique s'accroît, le nombre des molécules dont les vitesses sont très éloignées de la valeur moyenne diminue, tandis que celui des molécules qui ont des vitesses voisines de la moyenne augmente ; les vitesses moléculaires tendent à s'égaliser. On remarquera que c'est précisément là ce que la théorie cinétique fait prévoir, ainsi que nous l'avons vu plus haut (page 374), si on admet que l'énergie transmise d'une molécule à une autre dans un choc ne dépend que de l'énergie cinétique, mais se répartit entre l'énergie interne et l'énergie cinétique des molécules.

En partant de la formule de Maxwell, on démontre que le nombre de molécules dont les vitesses sont comprises dans un intervalle de grandeur donnée u à $u + \Delta u$ passe par un maximum pour la valeur U de u satisfaisant à la condition :

$$U = \sqrt{\frac{2}{3}}\, g \qquad (29)$$

U est donc la vitesse moléculaire la plus probable. Ce résultat, d'après ce qui précède, ne s'appliquerait qu'aux gaz monoatomiques. Il est facile, si on admet la formule (26), de trouver, pour un gaz quelconque, la valeur de U en fonction de g et de c_v.

Les grandeurs g, c_v, N et Δu étant constantes, on tire aisément de (26) :

$$\ln n = -\frac{c_v}{2}\frac{u^2}{g^2} + \frac{c_v}{2}\ln u^2 + \ln\frac{1}{u} + K$$

ou bien

$$\ln n = -\frac{c_v}{2}\frac{u^2}{g^2} + \frac{c_v - 1}{2}\ln u^2 + K$$

Digitized by Google

d'où, en représentant par $\mathfrak{T}$ et T_r les températures correspondant aux vitesses u et g :

$$\ln n = -\frac{c_v}{2}\frac{\mathfrak{T}}{T} + \frac{c_v - 1}{2}\ln \mathfrak{T} + K_1$$

En égalant la dérivée à zéro, on obtient la valeur de $\mathfrak{T}$ pour laquelle n est maximum. On a :

$$-\frac{c_v}{2}\frac{1}{T} + \frac{c_v - 1}{2}\cdot\frac{1}{\mathfrak{T}} = 0$$

d'où

$$\mathfrak{T} = \frac{c_v - 1}{c_v}\,T \qquad (30)$$

On en tire aisément :

$$U = \sqrt{\frac{c_v - 1}{c_v}}\cdot g$$

qui, pour un gaz monoatomique, devient identique à (29).

Calculons de même la température $\mathfrak{T}'$ pour laquelle le nombre des molécules compris dans un intervalle de grandeur déterminée ΔT passe par un maximum.

D'après (24) les intervalles de température égaux entre eux correspondent à des variations de vitesse Δu, satisfaisant à la condition :

$$u\Delta u = \text{const.}$$

En tenant compte de cette condition, on tire de (26) :

$$\ln n = -\frac{c_v}{2}\frac{u^2}{g^2} + \frac{c_v - 2}{2}\ln u^2 + K'$$

En remplaçant le rapport des carrés des vitesses par celui des températures et en égalant la dérivée à zéro, on trouve aisément que n est un maximum pour :

$$\mathfrak{T}' = \frac{c_v - 2}{c_v}\,T \qquad (31)$$

Digitized by Google

qui devient pour les gaz monoatomiques

$$\mathfrak{T}' = \frac{T}{3}$$

Enfin, on peut considérer des intervalles de températures croissant proportionnellement aux températures absolues et calculer la température de l'intervalle qui comprend le plus grand nombre de molécules.

D'après (16), les variations de vitesse correspondant à des variations de température proportionnelles aux températures absolues correspondantes, doivent satisfaire à l'équation :

$$\Delta u : u = \text{const.}$$

En tenant compte de cette relation, on tire de (26) :

$$\ln n = -\frac{c_v}{2}\frac{u^2}{g} + \frac{c_v}{2}\ln\frac{u^2}{g} + K''$$

On en tire aisément, en répétant les mêmes opérations que dans les cas précédents, que n est maximum pour :

$$\mathfrak{T}'' = T \,. \qquad (32)$$

Si on considère les groupes de molécules compris dans ces intervalles de températures comme des isomères distincts, c'est donc dans le cas où les intervalles correspondant aux différents isomères croissent proportionnellement aux températures absolues, que l'isomère le plus stable, c'est-à-dire celui qui a la plus grande concentration, est celui qui a la température moyenne du gaz. C'est là encore un fait qui montre l'intérêt de cette hypothèse quant aux valeurs relatives des intervalles correspondant aux divers isomères thermiques.

D'après les formules (30) et (31), $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{T}'$ se rapprochent d'autant plus de $\mathfrak{T}''$ ou de la température moyenne T que c_v est plus grand ; toutes ces températures deviendraient égales si c_v

Digitized by Google

était infini. On remarquera qu'il y a là un parfait accord avec les conclusions que nous avons tirées de la théorie cinétique.

Résumé et conclusions.

Il a été admis que les molécules inégalement chaudes qui constituent un gaz, se comportent comme des substances chimiques distinctes, que les différences de température, comme celles de potentiel chimique, peuvent être compensées par l'énergie de volume et qu'ainsi un gaz, formé d'après la théorie cinétique de molécules à différentes températures, peut être assimilé à un système chimique.

La loi suivant laquelle le nombre des molécules d'un gaz, dont les températures sont comprises entre deux limites données, varie en fonction de la température, peut être déterminée en appliquant les principes de la thermodynamique au gaz, considéré comme un système chimique en équilibre ; le résultat ainsi obtenu est identique pour les gaz monoatomiques à celui qu'on peut déduire de la formule de Maxwell.

L'hypothèse énoncée ci-dessus étant admise, on démontre que dans un gaz monoatomique en équilibre cinétique, l'entropie est maximum, c'est-à-dire que le gaz en équilibre cinétique est aussi en équilibre thermodynamique.

La concordance entre les données de la théorie cinétique, exprimées par la formule de Maxwell, et celles de la thermodynamique est limitée aux gaz monoatomiques. On ne voit pas pour quelle raison notre hypothèse et les principes de la thermodynamique s'appliqueraient aux gaz monoatomiques et non aux autres, tandis qu'il y a des raisons d'admettre que la formule de Maxwell n'est pas générale. Dans les démonstrations de cette formule, il n'a été tenu aucun compte de l'énergie moléculaire interne, qui cependant doit avoir une influence sur les change-

Digitized by Google

ments de vitesse qui se produisent dans les chocs des molécules. La formule de Maxwell ne s'applique donc qu'aux gaz dont l'énergie interne est nulle, c'est-à-dire aux gaz monoatomiques; ainsi s'explique le désaccord entre cette formule et les données de la thermodynamique pour un gaz polyatomique, et il y a lieu d'admettre que notre hypothèse et les principes de la thermodynamique s'appliquent à tous les gaz.

Pour qu'il y ait concordance dans le cas d'un gaz quelconque entre les données de la thermodynamique et la formule de Maxwell, il faudrait, dans celle-ci mise sous la forme :

$$n = \mathrm{C} \,.\, \mathrm{N} \,.\, e^{-\frac{3}{2}\frac{u^2}{g^2}} \left(\frac{u}{g}\right)^2 . \frac{\Delta u}{u}$$

remplacer le nombre *3*, qui exprime la capacité calorifique d'un gaz monoatomique, par la capacité calorifique c_v du gaz considéré.

Nous n'avons constaté aucune contradiction entre la formule de Maxwell ainsi généralisée d'après les données de la thermodynamique et la théorie relative à l'influence de l'énergie interne sur les changements de vitesse qui se produisent dans les chocs moléculaires, et certains faits que cette théorie laisse prévoir peuvent se déduire de cette formule généralisée. Il y a donc accord entre les deux théories.

Les résultats obtenus, résumés ci-dessus, justifient l'hypothèse qu'une différence de température équivaut à une hétérogénéité chimique, que le système constitué par les molécules inégalement chaudes d'un gaz peut être assimilé à un système chimique et que les lois de la thermodynamique lui sont applicables.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie physique
de l'Université.

Décembre 1910.

Digitized by Google

L'ÉLECTROPHORÈSE DU NOIR DE FUMÉE[1]

PAR M.

A. REYCHLER.

Même lorsqu'il est aussi pur que possible, et brûle sans laisser de cendres, le noir de fumée est loin d'être uniquement formé de carbone et de constituer une matière essentiellement dépourvue de toute fonction chimique. Dans du noir provenant de la combustion fumeuse du pétrole, Moissan trouva 93 % de carbone et 1,1 % d'hydrogène (0,28 % de cendres), et dans du noir d'acétylène il ne décela même que 92 % de carbone[2]. La marge laissée à l'oxygène, c'est-à-dire à la présence de groupements acides (ou même légèrement basiques), est donc assez considérable.

Tel qu'il est fourni par l'industrie, le noir est plus ou moins imprégné de matières empyreumatiques, qui l'empêchent de bien prendre le contact de l'eau pure, ou même de l'eau légèrement alcalinisée[3]. Aussi la mise en suspension du noir ne réussit-elle convenablement qu'après une sorte de dégraissage préliminaire.

M. Spring a obtenu un produit irréprochable « en lavant le « noir pendant près de deux mois à l'aide d'un mélange d'alcool

[1] Mémoire reçu le 5 janvier 1911 *(Réd.)*.

[2] Chem. Centralbl., 1896, II, 466. Les échantillons destinés à l'analyse avaient été lavés à l'alcool et à l'éther, et séchés dans le vide à la température de ramollissement du verre.

[3] L'addition d'une dose suffisante d'alcool facilite le contact, et permet la préparation directe de suspensions stables.

Digitized by Google

« et d'éther, et en le traitant ensuite au moins deux cents fois « dans un appareil d'extraction par la vapeur de benzol[1] ». Mais j'ai trouvé que l'on peut préparer un noir aisément suspensible en s'adressant à des procédés plus expéditifs.

A. 7,5 gr. de noir de fumée (provenant de la maison Kahlbaum) furent empâtés dans 90 gr. d'eau, et oxydés par 15 cm³ d'acide sulfurique et 2 gr. d'anhydride chromique. Après la fin de la réaction la masse fut versée dans beaucoup d'eau, et le dépôt obtenu fut soumis à une série de lavages, dont huit à l'acide chlorhydrique étendu et vingt-quatre à l'eau pure. Le noir au chrome ainsi préparé fut agité avec 600 à 700 cm³ d'eau distillée, et fournit une *suspension* α, très noire et très stable, séparable par décantation d'avec un dépôt boueux.

La suspension fut analysée, et laissa reconnaître la composition suivante :

Résidu d'évaporation (brillant, craquelé)	0,25 gr.	par 100 cm³.
Résidu d'incinération (Cr_2O_3)	0,0035 »	
H_2SO_4	0,0033 »	
HCl	traces négligeables.	

Le noir avait donc fixé une petite quantité de sulfate basique de chrome.

B. 5 gr. du même noir de fumée furent introduits dans une solution de 0,5 gr. de sodium dans 70 cm³ d'alcool; et, après une heure d'ébullition, le mélange fut abandonné à lui-même pendant une nuit. Le produit solide fut reçu sur un filtre et soumis à de nombreux lavages, d'abord à l'alcool aqueux et ensuite à l'eau pure.

Le noir-alcalin, délayé dans de l'eau, fournit une *suspension* β, aussi stable que la précédente. Le résidu d'incinération, pour 100 cm³, fut de 0,593 gr.; et l'extrait aqueux des cendres[2] se

[1] Soc. chim. de Belgique, *24*, 418. Il serait intéressant d'appliquer au noir Spring le procédé analytique de Moissan.

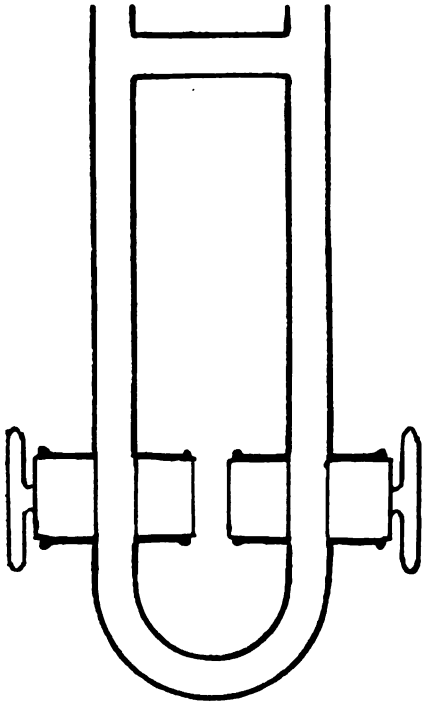
[2] Particules noires, imprégnées d'alcali.

Digitized by Google

montra acidifiable par moins de 0,1 cm³ d'acide chlorhydrique normal.

* * *

L'appareil, dont je me suis servi pour les essais d'électrophorèse, est représenté par la figure ci-jointe. C'est un tube en U, muni de deux robinets largement perforés, et portant, au haut des branches montantes, un tube de jonction[1].



Dans ce tube, et jusqu'au-dessus des robinets, je versais la suspension noire à essayer; puis je fermais les robinets, et nettoyais les parties encore accessibles de l'appareil. Je versais ensuite dans chacune des branches montantes *une certaine quantité d'une solution conductrice*, mettais les électrodes en place[2], et achevais les préparatifs en superposant au liquide conducteur *une colonne d'eau de hauteur convenable*. Pour mettre l'expérience en train, je n'avais plus alors qu'à ouvrir les robinets et à faire passer le courant électrique.

Il s'agit toutefois de bien distinguer deux modes opératoires.

[1] L'appareil ne se distingue de celui du Prof. A. Cœhn (Z. f. Elektrochemie, 1909, 652) que par l'allongement des branches montantes et la présence du tube transversal. Il a été fourni par M. R. Mittelbach, Nikolaistrasse, Göttingen.

[2] Chaque électrode était une spirale plane en fil de platine, portée par un fil de platine verni.

Digitized by Google

Au-dessus de la suspension noire (colonne courbe d'environ 14 cm. de longueur), on pouvait superposer dans chacune des branches montantes, et à partir des robinets : 1 cm. d'eau légèrement alcalinisée [1], l'une ou l'autre des électrodes, encore 1,5 à 1,6 cm. de la même liqueur conductrice, et 7 cm. d'eau distillée. Dans ces conditions l'eau n'arrivait pas jusqu'au tube transversal, et ses deux niveaux libres devaient être égalisés, avant l'ouverture des robinets, à l'aide d'un petit siphon. — Mais on pouvait aussi donner aux colonnes d'eau une hauteur voisine de 8 cm., et remplir aux deux tiers le tube horizontal. — Et ces deux procédés se montrèrent tellement différents, qu'ils conduisirent dans la plupart des cas à des effets d'électrophorèse diamétralement opposés.

Passant maintenant aux conditions électriques des opérations, je dirai tout d'abord que les forces électromotrices, aux bornes de l'appareil, pouvaient être estimées à autant de fois 1,5 V qu'il y avait d'éléments Leclanché mis en série. Elles étaient d'ailleurs mesurables au voltmètre.

Quant aux résistances spécifiques des liqueurs employées, elles se trouvent inscrites au tableau suivant.

KCl cinquantième normal, à 18°C.,	416,7	ohms.
Eau distillée ordinaire	211200	»
HCl $^{n}/_{10000}$	28000	»
KOH $^{n}/_{10000}$	63400	»
» $^{n}/_{11000}$	67200	»
» $^{n}/_{1100}$	6700	»
» $^{n}/_{410}$ [2]	2480	»
Suspension α, telle quelle,	41300	»
» » alcalinisée $^{n}/_{11000}$	48000	»
» » » $^{n}/_{1100}$	18200	»
» » » $^{n}/_{410}$	4600	»

[1] Pour le noir de fumée nous n'avons que rarement employé de l'eau acidulée.
[2] Les résistances ont été déterminées d'après la méthode de Kohlrausch, en

Digitized by Google

Suspension β, telle quelle,		18400	ohms.
» » alcalinisée	$^{n}/_{11000}$	17300	»
» » »	$^{n}/_{1100}$	7870	»
» » »	$^{n}/_{410}$	2460	»

Vu la section du tube en U, les chiffres ci-dessus étaient à multiplier par 1,25 pour devenir l'expression de la résistance en ohms d'une colonne liquide d'un centimètre de longueur, prise dans une partie quelconque de l'appareil.

Ne disposant pas d'un milliampère-mètre suffisamment sensible, j'ai calculé l'intensité *initiale* des courants d'après la formule $I = \frac{E}{R}$. Les valeurs trouvées furent intermédiaires entre 0,03 et 0,09 milliampère.

* * *

A. Expériences faites a l'aide de la suspension α.

a) **Premier mode opératoire** (*sans* eau dans le tube horizontal).

1. La suspension α *telle quelle;* avec superposition d'*HCl* $^{n}/_{10000}$, et d'eau. E = 34 volts, R = 793000 ohms, I = 0,04 milliampère.

Montée anodique. — 4,5 mm. en 55 minutes; ensuite un peu de rechute (par flocculation ?).

Descente cathodique. — 25 mm. en 1h20′. De légères stries grisâtres montent vers la cathode, retombent en fusées, et créent une zone trouble.

2. La suspension α *telle quelle;* avec superposition de *KOH* $^{n}/_{10000}$, et d'eau. E = 34, R = 881000, I = 0,04.

fonction de la résistance connue de KCl $^{n}/_{10}$. — Les chiffres trouvés pour les solutions de KOH sont anormalement élevés, parce que ni la potasse, ni l'eau n'étaient exemptes de CO_2.

Digitized by Google

Montée anodique. — 8 mm. en 1h6′ ; 8,5 mm. en 2h10′ (l'anode étant à la hauteur de 10 à 11 mm.).

Descente cathodique. — 30 mm. en 1h6′ ; environ 45 mm. en 2h10′. Des stries peu foncées vont jusqu'à la cathode, et créent une zone trouble.

3. Suspension α, *alcalinisée* $^n/_{11000}$; avec superposition de KOH $^n/_{11000}$ et d'eau. E = 34, R = 1008000, I = 0,035.

Montée anodique. — 7,5 mm. en 1h4′ ; 8 mm. après 1h34′, avec poussée nuageuse jusque près de l'électrode (11 mm.). Ensuite descente nuageuse (flocculation ?)

Descente cathodique. — 28 mm. en 1h4′ ; environ 55 mm. en 1h34′. Quelques stries montantes, surtout au début de l'expérience.

4. Suspension α, *alcalinisée* $^n/_{1100}$; avec superposition de KOH $^n/_{1100}$ et d'eau. E. = 18, R = 335300, I = 0,055.

Montée anodique. — 8 mm. en 1h9′ ; 10 mm. (à l'anode) en 1h33′.

Descente cathodique. — 13 mm., un peu nébuleusement, en 1h9′ ; 18 mm. en 1h33′.

5. Suspension α, *alcalinisée* $^n/_{410}$; avec superposition de KOH $^n/_{410}$ et d'eau. E = 7,5, R = 86700, I = 0,085. Exceptionnellement l'anode était à seulement 5,5 mm. au-dessus du niveau initial du noir.

Montée anodique.— 5,5 mm. en 56′ ; assez nébuleusement 6,5 mm. après 2h25′.

Descente cathodique. — D'abord un peu nébuleuse, puis à surface nette : environ 4 mm. en 2h25′.

Remarque. Les montées anodiques sont, en général, extrêmement nettes : la colonne noire s'avance en rangs serrés et ne tend guère à dépasser l'électrode. L'expérience n° 5 est, à ce point de vue, particulièrement instructive.

b) **Deuxième mode opératoire** (*avec* de l'eau dans le tube horizontal).

Au point de vue de la composition des liquides et des valeurs E, R, I, les conditions expérimentales sont les mêmes que pour

Digitized by Google

les numéros correspondants de la série *a*. La fermeture du cycle liquide (par l'eau du tube horizontal) ouvre au courant électrique un passage supplémentaire de résistance R'.

1. Suspension *α*, *telle quelle; HCl* $^{n}/_{10000}$, eau. R' = 5392000 ohms.

Descente anodique. — 8 mm. en 54' ; 11 mm. en 1h24'.

Du côté de la cathode. — La *descente* est d'abord douteuse, plus ou moins masquée par une *montée de stries* grisâtres, qui atteignent bientôt et dépassent même la cathode. Finalement la *chute du noir* devient bien observable : 12 à 13 mm. en 1h24'.

2. Suspension *α telle quelle; KOH* $^{n}/_{10000}$, eau. R' = 5534000.

Descente anodique. — 5 mm. en 44' ; environ 7 mm. en 56'.

Du côté de la cathode. — L'allure du noir est d'abord masquée par la *montée de stries et de traînées,* qui retombent en fusées ou s'épanouissent en voiles. Le trouble atteint bientôt et dépasse même la cathode. Mais au bout d'une trentaine de minutes, il commence à s'éclaircir et laisse apparaître la *descente* de la colonne noire : environ 2 mm. en 44', près de 10 mm. en 56'.

3. Suspension *α*, *alcalinisée* $^{n}/_{11000}$; *KOH* $^{n}/_{11000}$, eau. R' = 5549000.

Descente anodique. — 4 mm. en 25' ; 11 en 47' ; 20 en 1h19' ; 22 en 1h23'.

Du côté de la cathode. — La surface noire émet des *stries,* d'abord fines et grisâtres, qui atteignent bientôt la cathode et s'y replient en un enchevêtrement nébuleux. Mais les traînées vont se multi-

Digitized by Google

pliant, et ne tardent pas à constituer *un nuage noir,* qui s'allonge en teintes dégradées jusque bien au delà de l'électrode : on a constaté 30 mm. de montée en 1h 23′. Quant au niveau réel de la suspension noire, il finit par réapparaître, et se trouve alors bien au-dessous de sa hauteur initiale : 23 mm. de *descente* en 1h23′.

4. Suspension α, *alcalinisée* $^n/_{1100}$; *KOH* $^n/_{1100}$, eau. R′ = 5307000.

Descente anodique. — 5 mm. en 1h20′.

Montée cathodique. — 10 à 11 mm. en 1h20′ (cathode atteinte, un peu nuageusement).

4 *bis*. Comme ci-dessus, mais avec E = 15.

Descente anodique. — 3 mm. en 1h46′ ; 4 mm. en 2h8′.

Montée cathodique. — 5 mm. en 41′, sans stries ; 10,5 en 1h29′ (à la cathode) ; 16,5 en 2h8′ (noir bien fourni, à surface tant soit peu nuageuse).

5. Suspension α, *alcalinisée* $^n/_{410}$; *KOH* $^n/_{410}$, eau. R′ = 5290000.

Du côté de l'anode. — Le niveau initial se maintient pendant 2h 40′.

Montée cathodique. — 3,5 mm. en 1h9′, presque sans nébulosité ; 4,5 mm. en 2h40′.

Remarque. Les nébulosités cathodiques signalées aux nos 1 et 2 ne masquent pas trop la descente de la suspension noire. Quant au nuage épais du no 3, il dépasse de trop la cathode et suit trop bien les passages les moins obstrués dans le tube (notamment au niveau de l'électrode), pour qu'il puisse représenter autre chose qu'un entraînement de particules noires par un flux

Digitized by Google

de liquide. Les montées cathodiques des nos 4 et 5 présentent un aspect régulier.

B. Expériences faites a l'aide de la suspension β.

a) Premier mode opératoire (*sans* eau dans le tube horizontal).

1. Suspension β, *alcalinisée* $^n/_{11000}$; superposition de KOH $^n/_{11000}$, et d'eau. E = 18, R = 470700, I = 0,04 (milliampère).

Montée anodique. — 9 mm. en 21′ ; 10,5 (à l'anode) en 30′ ; 11,5 en 1h40′.	*Descente cathodique.* — Environ 5 mm. en 21′ ; 9,5 mm. en 1h40′.

2. Suspension β, *alcalinisée* $^n/_{1100}$; KOH $^n/_{1100}$, eau. E = 10,5, R = 154500, I = 0,07.

Montée anodique. — 10 mm. (à l'anode) en 58′ ; 11 mm., un rien nuageusement, en 1h54′.	*Descente cathodique.* — 4,5 à 5 mm. en 58′ ; 7 mm. en 1h54.

3. Suspension β, *alcalinisée* $^n/_{410}$; KOH $^n/_{410}$, eau. E = 3, R = 49250, I = 0,06.

Montée anodique lente. — 2 mm. en 1h49′ ; 4,5 en 4h10′ ; 5 en 5h15′ (l'anode étant à 10 mm.).	*Descente cathodique très lente.* — Environ 3 mm. en 5h15′.

b) Deuxième mode opératoire (*avec* de l'eau dans le tube horizontal).

1. Suspension β, *alcalinisée* $^n/_{11000}$; KOH $^n/_{11000}$, eau. R′ = 5549000.

Du côté de l'anode. — 1,5 mm. de montée après 15′ ; retour au niveau initial après 1h ; *descente* de 2 mm. après 1h50′.	*Montée cathodique.* — 9,5 mm., à la cathode, en 1h; 16,5 mm. en 1h50′ (très peu de nébulosité).

Digitized by Google

1 *bis*. Comme ci-dessus, avec E = 15, R = 470700, I = 0,03.

Montée anodique. — 7 mm. en 50′ ; la même hauteur après 1ʰ50′.

Montée cathodique. — 4,5 mm. en 50′ ; 7,5 en 1ʰ50′.

2. Suspension β, *alcalinisée* $^n/_{1100}$; *KOH* $^n/_{1100}$, eau. E = 7,5, R = 154500, I = 0,05 ; R′ = 5307000.

Du côté de l'anode. — 3 mm. de *descente* en 1ʰ12′ ; statu quo après 1ʰ45′.

Montée cathodique. — 5 mm. à peine nuageusement en 1ʰ12′ ; statu quo après 1ʰ45′.

3. Suspension β, *alcalinisée* $^n/_{410}$; *KOH* $^n/_{410}$, eau. E = 4,5, R = 49250, I = 0,09 ; R′ = 5290000.

Descente anodique très lente. — 2 à 2,5 mm. en 2ʰ.

Montée cathodique. — 3 mm. en 55′ (avec une faible traînée allant jusqu'à l'électrode) ; 5 mm. en 1ʰ 30′ ; environ 4,5 après 2ʰ.

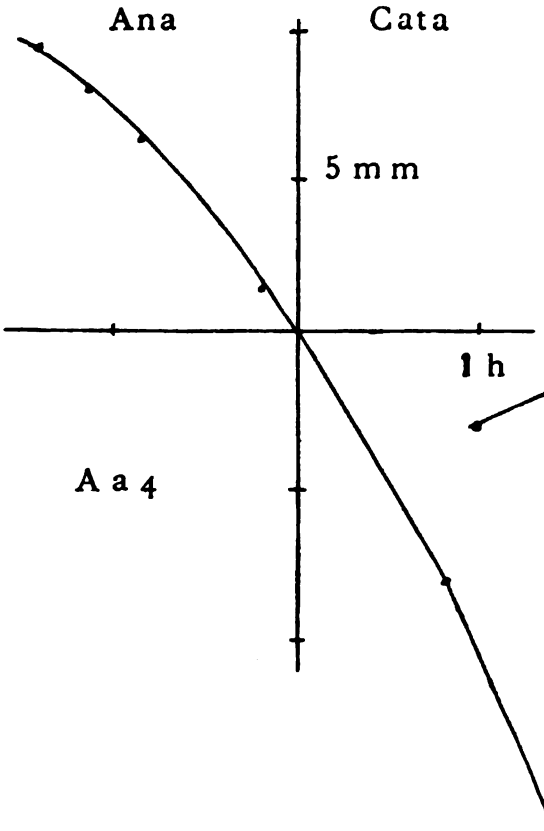
Remarques. — 1° La figure ci-jointe donne la représentation graphique de deux couples d'essais : A*a* 4 et A*b* 4*bis*, B*a* 3 et B*b* 3. Les abscisses sont graduées en heures, et les coordonnées en millimètres.

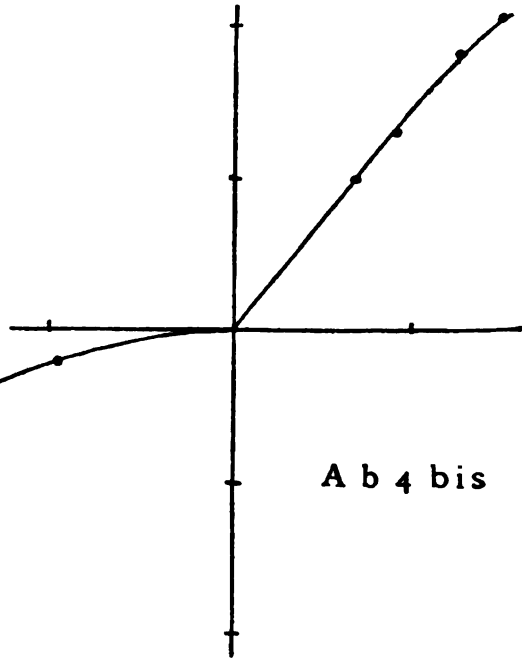
2° Si j'avais à refaire mes expériences, j'augmenterais la réserve d'alcali au-dessus des électrodes, en faisant usage d'un appareil dont chacune des branches montantes porterait, au niveau voulu, un renflement globulaire.

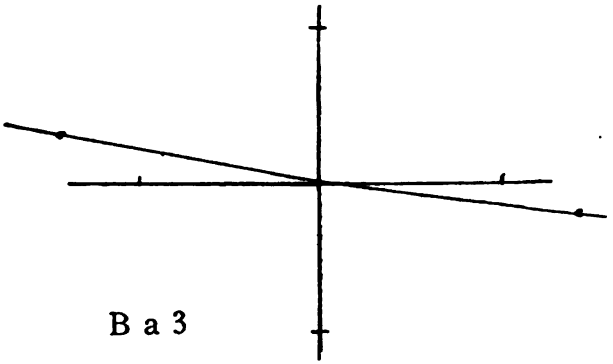
* * *

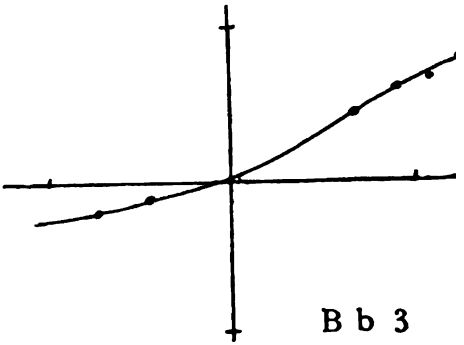
Au moment de passer à des considérations plus générales, il nous sera bien permis d'attacher une importance prépondérante à celles de nos électrophorèses qui ont présenté l'allure la plus régulière, c'est-à-dire aux expériences qui ont été faites sur les liqueurs les plus alcalines ($^n/_{1100}$, $^n/_{410}$) à l'aide de forces électromotrices bien modérées. Moyennant cette restriction, le bilan de

Digitized by Google









Digitized by Google

nos opérations peut être présenté d'une manière très simple. Nous avons observé :

	Du côté de l'anode :	Du côté de la cathode :
Noir α, mode opératoire *a*	2 *montées*	2 descentes
» » *b*	2 descentes 1 état stationnaire	3 *montées*
Noir β, » *a*	2 *montées*	2 descentes
» » *b*	2 descentes	2 *montées*

L'électrophorèse s'est donc manifestée dans le sens *ana* ou dans le sens *cata* suivant que nous mettions en pratique le premier ou le deuxième de nos modes opératoires, c'est-à-dire suivant que nos systèmes de liqueurs superposées étaient interrompus (par le haut) ou constituaient des cycles complets. Et cette constatation nous conduit tout naturellement à chercher l'interprétation des faits dans le jeu de courants liquides, dont l'un au moins soit influencé par la conformation du dispositif expérimental. Pour plus de simplicité, nous envisagerons directement le cas actuel, c'est-à-dire le noir de fumée en liqueur alcaline. Mais notre théorie n'en sera pas moins générale, car elle n'aura besoin que d'être en quelque sorte « retournée » pour s'appliquer également à l'électrophorèse de poussières fines suspendues dans des milieux acidifiés.

Ceci dit, prenons tout d'abord notre *premier mode opératoire*. L'électrolyse détermine un transport de molécules KOH de l'anode vers la cathode, et chacune de ces molécules tend à emporter la part de dissolvant qui lui revient osmotiquement [1]. Un courant d'eau s'infiltre donc à travers l'espèce de paroi poreuse constituée par la colonne noire; et, sans réaliser un déplacement en bloc de cette colonne, il exerce sur les particules solides, prises individuellement, un effet d'*entraînement*. Un observateur constaterait donc une cataphorèse du noir, si l'arrivée de l'eau

[1] Part d'autant plus considérable que les KOH sont plus clairsemées.

Digitized by Google

à la cathode ne déterminait une rupture de l'équilibre hydrostatique, et n'était instantanément suivie du rétablissement de cet équilibre par un *recul en masse* de toute la colonne fluide disposée entre les électrodes. Or, comme ce recul intéresse notamment la suspension noire, et fait plus que compenser l'entraînement de tout à l'heure, *l'effet d'ensemble devient anaphorétique.*

D'après le *deuxième mode opératoire*, les choses se passent comme il vient d'être dit, avec cette différence que le rétablissement de l'équilibre hydrostatique, dans notre système *circulaire* de liqueurs superposées, s'opère en bonne partie par un glissement du demi-circuit supérieur. Le *recul en masse du demi-circuit inférieur* peut dès lors se trouver tellement diminué qu'il ne suffit plus à compenser l'effet d'*entraînement,* et que le déplacement visible de la suspension noire devient effectivement *cataphorétique.*

L'interprétation serait peut-être assez complète, si le noir de fumée était foncièrement indifférent quant à la direction de son transport. Mais nous avons tout lieu de croire que cette condition n'est pas remplie. Car le noir est assez riche en oxygène, et forme de préférence des suspensions alcalines. Electrophoré vers l'anode, il ne tend guère à dépasser le but, mais transporté vers la cathode, il se dissipe éventuellement en formations nuageuses entraînables au loin. Somme toute, il affecte assez bien les allures d'une matière faiblement acide, capable d'entrer dans la constitution de systèmes salins électrolysables. Et, dès lors, on comprend que le noir puisse marcher vers l'anode en servant lui-même de véhicule à l'électricité négative, et que ce renforcement de l'anaphorèse doive quelquefois être de très grande importance (spécialement pour les suspensions neutres ou d'alcalinité presque nulle).

Remarque. — Concernant les deux ou trois premiers essais de chacune de nos séries A*a*, A*b*, B*a*, B*b*, nous pouvons dire que, dans leur ensemble, ils contribuent à démontrer que le pre-

Digitized by Google

mier de nos modes opératoires tend à déterminer le transport *ana*phorétique du noir, tandis que le deuxième favorise plutôt le déplacement en sens contraire. Et nous pouvons ajouter que l'allure plus ou moins anormale de quelques-unes de ces expériences trouve son explication dans les considérations que voici. 1° Les liqueurs employées sont très pauvres en alcali, et quasi dépourvues d'alcali *libre*[1]; de sorte que le noir, formant combinaison saline avec la presque totalité de la base présente, devient très sujet à être poussé vers l'anode, non seulement par le « reflux hydrodynamique », mais encore et surtout par un effet direct de l'électrolyse. 2° La rareté du stabilisateur alcalin rend la *flocculation* du noir relativement facile, même sous l'influence d'un courant très faible (0,04 milliamp.). Or, cette flocculation détermine un raccourcissement considérable de la colonne noire, et modifie l'aspect des phénomènes (Essais *Ab*, 1, 2 et 3).

* * *

La théorie du *double flux liquide* qui nous a fourni l'explication de nos expériences d'électrophorèse[2], peut servir également à mettre en lumière l'étroite parenté qui existe entre l'électrophorèse et *l'osmose électrique*, et à nous faire comprendre les lois de cette osmose.

Supposons, en effet, que dans un appareil *donné*, à l'aide d'une

[1] Même la suspension α, telle quelle, renferme très probablement de l'alcali combiné, car le noir α porte des groupements sulfurico-chromiques et a eu l'occasion de fixer de l'alcali lors des longs lavages auxquels il a été soumis. — Dans les suspensions alcalinisées (α et β), la présence de l'alcali libre ne devient manifeste qu'à partir de la normalité $^{5}/_{1100}$, ainsi que le démontrent les résistances spécifiques.

[2] Qu'il me soit permis de rappeler ici une observation très intéressante, faite en 1861 par le célèbre physicien Quincke. Lorsqu'un courant électrique d'intensité modérée traverse une suspension d'amidon dans l'eau, immobilisée dans un tube de verre quasi horizontal, les grains les plus rapprochés des parois marchent dans le sens *cata*, tandis que les autres prennent *la direction contraire*. En renforçant suffisamment le courant électrique, on peut déterminer une *anaphorèse générale* de tous les grains (Pogg. Ann. *118*).

Digitized by Google

solution *donnée* de potasse caustique, nous fassions un essai d'*électrosmose à niveaux constants*. L'expérience a démontré que le transport de liquide (l'écoulement par seconde) est proportionnel à l'intensité du courant électrique :

$$Q = I \text{ const} = \frac{E}{R} \text{ const.} \qquad \text{(Wiedemann).}$$

Les choses ont donc l'air de se passer comme si chaque molécule KOH tendait à entraîner dans sa migration la part de dissolvant qui lui revient osmotiquement.

Dans cette première formule, nous pouvons remplacer la résistance totale R par R' *const.*, R' étant la résistance de la paroi poreuse de l'appareil employé. Désignant ensuite par ρ la résistance spécifique de la solution traitée, par ρ *const.*, la résistance spécifique de la paroi perméable imprégnée de cette solution, par l l'épaisseur de la paroi, et par s son étendue superficielle, nous obtenons :

$$R = R' \text{ const} = \frac{\rho l}{s} \text{ const} = \frac{l}{s} \text{ const}.$$

$$Q = \frac{Es}{l} \text{ const}.$$

Si maintenant *nous supprimons l'écoulement du liquide transporté*, l'électrosmose développe, entre les liquides séparés par la paroi poreuse, une différence de niveau h. Or, il est évident qu'à l'équilibre stationnaire, il doit y avoir équivalence entre le « transport électrique » formulé tout à l'heure, et le « *reflux hydrodynamique* » faisant suite au dénivellement. Et comme pour notre paroi et notre liquide, ce reflux par seconde peut être exprimé par $h \frac{s}{l}$ *const.*, nous pouvons écrire :

$$Q = \frac{Es}{l} \text{ const} = h \frac{s}{l} \text{ const}.$$

$$h = E \text{ const}. \qquad \text{(Wiedemann)}.$$

Digitized by Google

Mais au lieu de faire usage d'un appareil à paroi poreuse, on peut aussi, à l'exemple de Quincke, étudier l'électrosmose à dénivellement dans un simple tube de verre, et s'intéresser à la relation qui existe entre E, h et le rayon r du tube (ce tube étant supposé de longueur constante). Dans ces nouvelles conditions expérimentales et pour un liquide donné, le « transport électrique » devient :

$$Q = \frac{E}{R} \text{ const} = Er^2 \text{ const}.$$

Or, d'après la loi de Poiseuille, le « reflux hydrodynamique » à l'équilibre stationnaire est exprimé par

$$Q = hr^4 \text{ const}.$$

De sorte que l'on obtient, conformément aux constatations de Quincke,

$$h = \frac{E}{r^2} \text{ const}.$$ [1]

Il est à remarquer que le transport électrique et le reflux hydrodynamique sont différemment influencés par la valeur de r. Aussi bien ces deux mouvements sont-ils de nature différente. Le premier est déterminé par un faisceau de courants électriques élémentaires dont le nombre est proportionnel à r^2 et dont chacun intéresse de diverses façons les molécules dissoutes et les molécules dissolvantes, éventuellement aussi la matière qui constitue les parois du tube. Le deuxième, au contraire, est un déplacement en masse, obéissant tout simplement aux lois de l'hydrodynamique [2].

* * *

Certaines anomalies électrosmotiques signalées par J. Perrin dans ses belles publications de 1904-1905, ne me paraissent pas absolument inexplicables.

[1] Le diamètre intérieur des tubes employés par Quincke variait de 0,376 à 1,990 mm.

[2] Cette remarque est à rapprocher de l'objection faite à la théorie de Wiedemann par J. Perrin (J. Ch. phys., II, 605).

Digitized by Google

Lorsqu'on fait usage d'une paroi réellement neutre et d'un liquide neutre (solution de KCl, par exemple), on ne doit pas s'attendre à voir un déplacement se produire dans un sens ou dans l'autre[1]. Mais si l'électrolyte dissous est un acide ou un alcali, la théorie demande que l'effet électrosmotique soit *ana* dans le premier cas et *cata* dans le second. — Voir les expériences confirmatives de Perrin, faites à l'aide de parois de naphtaline, de chlorure d'argent, de sulfate barytique, etc.[2].

Supposons toutefois que la paroi participe jusqu'à un certain point des propriétés que nous avons reconnues au noir de fumée, et possède une acidité propre. — Réduite en poussière et suspendue dans un support convenable, la matière solide ne se contenterait pas de céder aux sollicitations du double flux liquide, mais activerait *proprio motu* son anaphorèse en jouant un rôle direct dans le processus électrolytique. Rien d'étonnant, dès lors, à ce que cette matière, immobilisée sous la forme d'une paroi poreuse, continue à manifester ses tendances anaphorétiques en exerçant sur le liquide baignant une poussée dans le sens cathodique, et en ne permettant l'*électrosmose* dans le sens *ana* que pour une liqueur *suffisamment* acide. — Voir les expériences de Perrin, faites avec des parois de soufre, de salol et de carborundum.

On comprend, dans le même ordre d'idées, qu'une paroi plus ou moins basique (l'alumine calcinée de Perrin) puisse, au contraire, rendre plus difficile *l'électrosmose* dans le sens *cata*.

* * *

Des essais d'électrophorèse, faits avec une solution colloïdale d'acide sulfoarsénieux et avec une solution de chlorure ferrique très basique, ont conduit à des résultats conciliables avec ceux que m'a fournis le noir de fumée. Ces nouvelles expériences seront publiées ultérieurement.

[1] Les parties constitutives de l'électrolyte (KOH et HCl) étant des entraîneurs d'eau de force égale, ou du moins peu différente.

[2] J. Ch. phys., II, 625.

Digitized by Google

MÉCANIQUE DES PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES A PARTIR DES DONNÉES THERMODYNAMIQUES[1]

PAR M.

R. MARCELIN.

I. — *Introduction.* — Le cas des transformations réversibles mis à part, il est impossible de traduire le principe de Carnot sous forme d'équations mathématiques. Une transformation réversible étant toujours constituée par une série d'états d'équilibre, nous sommes tout naturellement conduit à la conclusion suivante : les deux principes de l'énergétique peuvent servir pour la construction d'une statique, on ne saurait les utiliser pour édifier une dynamique. Voici un système physico-chimique, en repos sous l'influence de plusieurs facteurs d'action; modifions brusquement la valeur de quelques-uns d'entre eux, le système évoluera vers un nouvel état d'équilibre. La thermodynamique nous apprend que, pendant la transformation, certaines grandeurs liées à l'état du système varient dans un sens toujours le même. Qu'on lui demande maintenant de préciser, suivant quelle loi se modifie la valeur de l'entropie ou celle des potentiels thermodynamiques, qu'on lui demande de nous renseigner sur la vitesse avec laquelle ces fonctions varient : la question restera sans réponse.

[1] Mémoire transmis par le Conseil de la Société de Chimie physique, 27 janvier 1911 *(Réd.)*.

Digitized by Google

Pour constituer une dynamique physico-chimique, un énoncé nouveau est donc nécessaire ; comment l'obtenir ? Nous examinerons d'abord les expériences faites sur les vitesses de transformation, nous dresserons ensuite la liste des formules établies par voie empirique ; ceci fait, il ne restera plus qu'à chercher si ces diverses formules se peuvent condenser en une expression unique, où seules, des grandeurs thermodynamiques interviennent.

II. — *Lois expérimentales sur les vitesses de transformation.* — Les lois énoncées jusqu'ici sont toutes relatives à des transformations à température constante. Voici les principales d'entre elles :

1° *Cristallisation. — Transformation des corps polymorphes.* — A température constante, la vitesse de cristallisation d'un liquide surfondu est constante. Il en est de même pour un corps qui, cristallisé sous une forme instable, se transforme en sa variété stable (soufre).

2° *Evaporation.* — La vitesse de vaporisation d'un liquide à température constante est donnée par :

$$\frac{dN}{dt} = K(P - p)$$

où N désigne le nombre de molécules du liquide qui se trouvent à l'état de vapeur, P la tension de la vapeur saturée, p la tension actuelle et K une constante.

3° *Dissolution.* — La vitesse de dissolution à température constante est donnée par la formule

$$\frac{dN}{dt} = K(S - s)$$

où S est la concentration d'équilibre du solide et de la dissolution, à la température considérée, et s la concentration actuelle, K une constante.

Digitized by Google

4° *Réaction chimique en milieu homogène.* — Lorsqu'une réaction chimique obéit à l'équation :

$$(1) \quad \alpha A + \beta B + \gamma C + \ldots + \lambda L \rightleftharpoons \alpha_1 A_1 + \beta_1 B_1 + \ldots \lambda_1 L_1$$

qui exprime la transformation limitée d'une unité moléculaire en une autre, la loi d'action de masse donne entre les concentrations d'équilibre

$$\gamma_A, \gamma_B \cdots \gamma_L, \gamma_{A_1}, \gamma_{B_1} \cdots \gamma_{L_1}$$

des corps

$$A, B \ldots L, A_1, B_1 \ldots L_1,$$

la relation

$$\frac{\gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta \ldots \gamma_L^\lambda}{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \gamma_{B_1}^{\beta_1} \ldots \gamma_{L_1}^{\lambda_1}} = K$$

Un raisonnement cinétiste, vérifié d'ailleurs par l'expérience, conduit à admettre que, pour cette même réaction, la vitesse de transformation à température constante $\frac{dN}{dt}$ est donnée par :

$$\frac{dN}{dt} = M\left(C_A^\alpha C_B^\beta \ldots C_L^\lambda - K C_{A_1}^{\alpha_1} C_{B_1}^{\beta_1} \ldots C_{L_1}^{\lambda_1}\right)$$

où les C désignent les concentrations actuelles, et N le nombre d'unités moléculaires correspondant au premier membre de l'équation (1). (L'unité moléculaire considérée ici, correspond donc à α molécules grammes de A, plus β molécules grammes de B..., plus λ molécules grammes de L). M désigne une constante.

III. — *Analogie mécanique.* — Nous nous proposons maintenant de trouver une formule thermodynamique résumant toutes les relations que nous venons d'écrire. Pour y parvenir, on peut songer à procéder par voie d'analogie.

La statique énergétique suit en son développement une marche parallèle à la statique de la mécanique rationnelle : que l'on se donne le potentiel d'un système physico-chimique ou

Digitized by Google

mécanique, et du même coup, par application du principe des déplacements virtuels, on se trouve en état d'écrire les équations d'équilibre.

Si nous remarquons maintenant que le mouvement d'un système mécanique se peut facilement prévoir, lorsque l'on possède à chaque instant l'expression de son potentiel, on sera conduit à penser que l'évolution d'un système physico-chimique est, elle aussi, déterminée par la connaissance du potentiel thermodynamique.

Une image va préciser la remarque que nous venons de faire. Considérons une cuvette remplie d'un liquide visqueux, une petite bille est maintenue sur son bord supérieur et possède par suite une certaine énergie potentielle. Lâchons la bille, elle va descendre et corrélativement son énergie utilisable va diminuer. La bille descendra d'autant plus rapidement que la pente est plus grande; si l'on veut, on peut dire aussi que la bille descendra d'autant plus vite que son énergie utilisable est, elle-même, susceptible de variations plus rapides.

Dans cette analogie, nous utilisons une cuvette remplie d'un liquide visqueux, pour n'avoir pas à tenir compte de l'inertie. Il importe, en effet, d'observer que dans les systèmes physico-chimiques, les vitesses dépendent de l'état présent du système et non des états antérieurs. Dans les équations de mouvements qu'utilisera la dynamique physico-chimique, les dérivées secondes par rapport au temps ne devront pas intervenir; à ce point de vue la différence avec la mécanique rationnelle est très nette.

IV. — *Remarque qualitative.* — Par analogie avec le modèle mécanique décrit plus haut, nous sommes conduit à penser que *les vitesses de transformation à température constante d'un système physico-chimique, sont d'autant plus grandes que les variations de l'énergie utilisable sont elles-mêmes plus considérables.*

Avant de voir si cet énoncé est vérifié, donnons la définition

Digitized by Google

de l'énergie utilisable d'un système en voie de transformation. A un instant quelconque de la transformation, il est possible et cela à température constante :

1° de séparer les divers éléments du système qui évolue, et d'amener chacun d'eux dans des conditions où il se trouve à l'état stable. (Séparation du solide et du liquide dans les cas de cristallisation et de dissolution, séparation du liquide et de sa vapeur, séparation des différents gaz dans une réaction en milieu homogène au moyen de parois semi-perméables...).

2° De modifier séparément, d'une manière convenable, les divers éléments ainsi obtenus, de manière à fabriquer réversiblement le système qui se serait formé spontanément.

En agissant de la sorte, on aurait pu récupérer un certain travail : ce travail, perdu lorsque la transformation se poursuit d'elle-même, est une fonction bien définie de l'état du système ; il mesure la perte possible d'énergie utilisable ψ de ce système.

Il est facile de montrer que, plus la fonction ψ varie rapidement, plus la vitesse de transformation $\frac{dN}{dt}$ est considérable.

Cristallisation et transformation des corps polymorphes. — Soit par exemple, le cas de la surfusion ; on prendra comme état initial A molécules du liquide à la température considérée ; on cherchera ensuite la valeur de l'énergie utilisable ψ que pourrait fournir un système constitué de A — N molécules du liquide, et de N molécules du solide.

On montre facilement que la courbe donnant ψ en fonction de N est une droite, (fig. 1), par suite :

$$\frac{d\psi}{dN} = \text{const} .$$

Si la proposition que nous voulons établir est exacte, la vitesse de cristallisation pour une température donnée doit être une constante. On sait que c'est bien là ce que donne l'expérience.

Digitized by Google

Le résultat est tout à fait analogue pour les transformations des variétés polymorphes.

Evaporation et dissolution. — Dans un récipient de volume V se trouvent A molécules d'un liquide; initialement, le vide est fait au-dessus du liquide, celui-ci se vaporise donc. Au bout du temps t on observe qu'il y a A — N molécules de liquide et N de vapeur. Cherchons d'abord quelle est au temps t la valeur de l'énergie utilisable qui reste disponible.

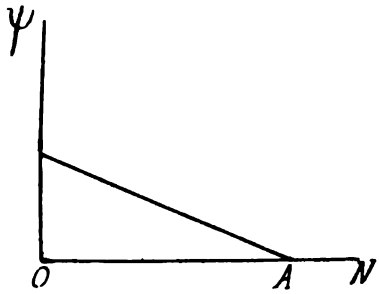


Fig. 1.

Pour constituer le système tel qu'il est au temps t nous ferons les opérations suivantes :

1° Introduction de A — N molécules du liquide dans le récipient de volume V, le travail correspondant est nul $\mathfrak{T}_1 = 0$.

2° Sous la tension maxima de vapeur P du liquide à la température absolue considérée T, on vaporise les N molécules du liquide restantes, on a, en assimilant la vapeur à un gaz parfait

$$\mathfrak{T}_2 = P\Delta v$$

avec

$$P\Delta v = NRT$$

par suite

$$\mathfrak{T}_2 = NRT\ .$$

3° On amène à température constante, la pression de la vapeur de la valeur P à la valeur p qui règne dans le récipient de volume V; le travail $\mathfrak{T}_3$ correspondant, est donné par la relation :

$$\mathfrak{T}_3 = -\ NRT \log \frac{p}{P}$$

Digitized by Google

par suite le travail total $\mathcal{T}$ sera :

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 + \mathcal{T}_3 = \mathrm{NRT}\left(1 - \log \frac{p}{\mathrm{P}}\right)$$

Lorsque le système est en équilibre, il y a N′ molécules à l'état de vapeur, en outre $p = \mathrm{P}$, l'énergie utilisable perdue $\mathcal{T}'$ est

$$\mathcal{T}' = \mathrm{N'RT}$$

à l'instant t, l'énergie utilisable ψ qui reste disponible est donc :

$$\psi = \mathcal{T}' - \mathcal{T} = \mathrm{RT}\left(\mathrm{N'} - \mathrm{N} + \mathrm{N} \log \frac{p}{\mathrm{P}}\right)$$

Traçons la courbe qui donne ψ en fonction de N ; on voit que $\frac{d\psi}{d\mathrm{N}}$ décroît constamment en valeur absolue lorsque N varie de 0 à N′ (fig. 2) ; si notre proposition est exacte, on doit observer que la vitesse de vaporisation décroît constamment lorsque N varie de 0 à N′, c'est bien ce qu'indique la formule :

$$\frac{d\mathrm{N}}{dt} = \mathrm{K}(\mathrm{P} - p)$$

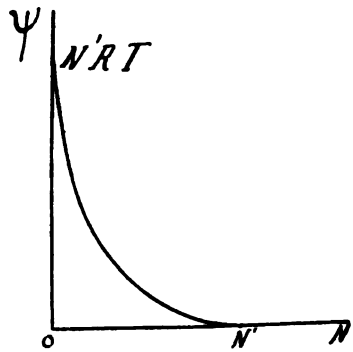


Fig. 2.

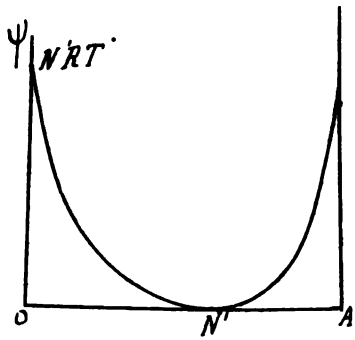


Fig. 3.

Nous venons de chercher l'énergie utilisable disponible dans un système qui contient du liquide en excès ; on pourrait inversement chercher l'énergie utilisable disponible dans un système qui contient de la vapeur d'eau en excès. On verrait facilement que l'ensemble des résultats peut se résumer par la fig. 3.

Digitized by Google

La considération des pressions osmotiques permet d'obtenir des résultats analogues dans le cas des dissolutions.

Réaction en milieu homogène. — La courbe qui donne ψ en fonction du nombre N d'unités moléculaires transformées a même aspect que celle de la fig. 3. La proposition que nous voulons établir est bien vérifiée : La vitesse de réaction est d'autant plus grande que la pente de la courbe qui représente ψ en fonction de N est plus marquée, c'est-à-dire que l'on se trouve plus loin de l'état d'équilibre.

En résumé, lorsqu'une transformation irréversible se produit, le point représentatif du système descend la courbe, qui représente l'énergie utilisable, jusqu'au moment où il atteint le fond de la cuvette ; il la descend d'autant plus vite que la pente est plus grande (analogie avec la bille, § III).

V. — *Enoncé quantitatif.* — Les vitesses de transformation sont d'autant plus grandes que $\left(-\frac{d\psi}{dN}\right)$ est lui-même plus considérable, la première idée qui pouvait venir, c'était de supposer que :

$$\frac{dN}{dt} = K\left(-\frac{d\psi}{dN}\right)$$

K étant une constante. En fait, cette formule n'est vérifiée que lorsque le système étudié se trouve au voisinage des conditions d'équilibre.

Il fallait donc rechercher une fonction satisfaisant dans tous les cas à la relation :

$$\frac{dN}{dt} = f\left(-\frac{d\psi}{dN}\right)$$

les résultats obtenus dans ce sens n'ont pas été satisfaisants.

Une étude plus attentive des faits nous conduit maintenant à la remarque suivante : dans tous les cas examinés, on a en réalité deux systèmes qui évoluent en sens contraire, la vitesse que l'on observe et la résultante des vitesses de chacun d'eux.

Digitized by Google

Désignons par ψ_1 et par ψ_2 les énergies utilisables des deux systèmes antagonistes, il est vraisemblable que ce sont les deux grandeurs $\left(-\frac{d\psi_1}{dN}\right)$ et $\left(-\frac{d\psi_2}{dN}\right)$ qui permettront la prévision des vitesses de transformation. Quel est le sens physique des dérivées $\frac{d\psi_1}{dN}$ et $\frac{d\psi_2}{dN}$? La statique énergétique nous apprend que $\frac{d\psi_1}{dN}$ et $\frac{d\psi_2}{dN}$ sont des *forces généralisées,* possédant des propriétés très analogues aux forces de la mécanique de Lagrange. D'autre part, Gibbs a montré que $\left(-\frac{d\psi_1}{dN}\right)$ et $\left(-\frac{d\psi_2}{dN}\right)$ définissaient d'une manière précise ce que l'on désignait jadis sous le terme vague d'*affinité.*

Considérons un cristal en équilibre avec son liquide, l'affinité du cristal pour le liquide est égale et de signe contraire à l'affinité du liquide pour le cristal. Si maintenant un cristal se trouve en présence du liquide en surfusion, les deux affinités n'ont pas cessé d'exister, elles luttent en sens contraire et déterminent toutes deux la marche du phénomène. Seulement comme l'affinité du cristal est plus grande, on observe un phénomène unilatéral; à notre échelle nous ne voyons qu'une seule chose: la phase solide rongeant la phase liquide[1].

Fig. 4.

Analogie mécanique. — Une analogie mécanique fera mieux comprendre la remarque qui précède.

Considérons deux élastiques AB et CD fixés d'une manière invariable en A et D et reliés entre eux par deux crochets B et C (fig. 4).

[1] Cette remarque, déjà indiquée par J. Perrin, lui a servi pour retrouver *a priori* la forme des courbes de Tammann donnant la vitesse de cristallisation d'un liquide surfondu en fonction de la température.

Digitized by Google

Lorsque l'équilibre est réalisé, les tensions F_{AB} et F_{BC} des deux élastiques sont égales et de sens contraires.

Déplaçons les deux crochets B et C vers A par exemple, les tensions des deux élastiques ne seront plus égales, on aura : $F'_{AB} < F'_{CD}$. Lâchons les deux crochets, ils vont revenir vers leur position d'équilibre avec une certaine vitesse $\frac{dx}{dt}$; quelle est cette vitesse ? Comme les deux tensions jouent un rôle symétrique, il est vraisemblable qu'en chaque point on aura :

$$\frac{dx}{dt} = f(F'_{BC}) - f(F'_{AB}) .$$

Supposons exactes les lois de l'élasticité, les forces F'_{BC} et F'_{AB} dériveront toutes deux respectivement de potentiels ψ_1 et ψ_2 ; on aura, si on compte les dx positivement pour un allongement :

$$F'_{AB} = \frac{\partial\psi_2}{\partial x} \qquad F'_{BC} = \frac{\partial\psi_1}{\partial x}$$

d'où

$$\frac{dx}{dt} = f\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial x}\right) - f\left(\frac{\partial\psi_2}{\partial x}\right) .$$

Guidé par cette analogie, nous prendrons pour expression de la vitesse de transformation $\frac{dN}{dt}$ d'un système physico-chimique, une formule analogue à la précédente.

Après divers tâtonnements et en utilisant une voie sensiblement inverse de celle qu'on suivra maintenant pour la clarté de l'exposition, on arrive à mettre cette vitesse sous la forme d'une différence d'exponentielles.

La formule :

$$\frac{dN}{dt} = M\left[\exp\left(\frac{1}{RT}\frac{d\psi_1}{dN}\right) - \exp\left(\frac{1}{RT}\frac{d\psi_2}{dN}\right)\right]$$

Digitized by Google

permet de retrouver toutes les lois particulières indiquées au début de cet exposé.

M est une constante dépendant seulement de la température et de la nature des corps en présence, R désigne la constante des gaz et T la température absolue. Pour $\left(\frac{d\psi_1}{dN}\right)$ et $\left(\frac{d\psi_2}{dN}\right)$, dN sera compté positivement lorsqu'on ajoute de la matière.

VI. — *Application à la cristallisation et à la transformation des corps polymorphes.* — Dans un vase (1) maintenu à la température T, un liquide surfondu est en présence de son cristal. Pour trouver la *vitesse moléculaire* de cristallisation $\frac{dN}{dt}$, nous devons calculer :

1° l'affinité du liquide $-\frac{d\psi_1}{dN}$;

2° l'affinité du solide $-\frac{d\psi_2}{dN}$;

pour cela nous supposerons que l'on possède en réserve dans un vase (2) du liquide surfondu à la température T.

Calcul de l'affinité $\left(-\frac{d\psi_1}{dN}\right)$. — Enlevons dN molécules du liquide au vase (2) et mélangeons-les au liquide contenu dans le vase (1), la variation d'énergie utilisable est nulle :

$$d\psi_1 = 0 \qquad \text{par suite} \qquad -\frac{d\psi_1}{dN} = 0 .$$

Calcul de l'affinité $\left(-\frac{d\psi_2}{dN}\right)$. Evaporons dN molécules du liquide du vase (2) sous la tension de vapeur P du liquide ; on a une variation d'énergie utilisable égale à $-dN . RT$. Faisons ensuite passer la pression de la vapeur de P à p, p étant la tension du solide ; en assimilant la vapeur à un gaz parfait, on a une variation d'énergie utilisable $-dN . RT \log \frac{P}{p}$. Con-

Digitized by Google

densons enfin la vapeur sur le solide du vase (1), on a une variation d'énergie utilisable $+ dN . RT$. Au total :

$$d\psi_2 = - dN . RT \log \frac{P}{p}$$

donc

$$- \frac{d\psi_2}{dN} = RT \log \frac{P}{p} .$$

D'après la formule générale, la vitesse de cristallisation est donnée par la relation :

$$\frac{dN}{dt} = M \left[\exp 0 - \exp \left(- \log \frac{P}{p} \right) \right] = \frac{M}{P} (P - p) = \text{const} .$$

Nous voyons que, pour une température donnée, la vitesse de cristallisation est constante, qu'elle est nulle pour $p = P$, c'est-à-dire lorsque le solide peut rester en équilibre avec le liquide.

On procéderait de même pour les transformations des variétés polymorphes.

Remarque. — On ne doit pas s'étonner du fait qu'une des affinités a pour valeur 0. Il importe de remarquer que $\frac{\partial \psi_1}{\partial N}$ et $\frac{\partial \psi_2}{\partial N}$ ne sont connues qu'à une constante près, la même pour ces deux expressions.

Si nous avions eu de la vapeur en réserve au lieu du liquide surfondu, les valeurs trouvées pour les affinités auraient différé d'une même quantité, en particulier l'affinité du liquide n'aurait pas été trouvée égale à 0.

VII. — *Application à l'évaporation et à la dissolution.* — Nous avons déjà vu (§ IV) que pour le liquide et pour la vapeur, on a respectivement :

$$\psi_1 = 0$$

$$\psi_2 = RT \left(N' - N + N \log \frac{p}{P} \right)$$

Digitized by Google

d'où

$$\frac{\partial\psi_1}{\partial N} = 0$$

et

$$\frac{\partial\psi_2}{\partial N} = RT\left(-1 + \log\frac{p}{P} + \frac{N}{p}\frac{dp}{dN}\right) = RT\log\frac{p}{P}$$

puisque

$$\frac{N}{p}\frac{dp}{dN} = \frac{N}{p}\frac{RT}{v} = 1$$

par suite

$$\frac{dN}{dt} = M\left[\exp 0 - \exp\left(\log\frac{p}{P}\right)\right] = \frac{M}{P}(P - p)\,.$$

C'est bien là la formule que l'on donne d'ordinaire, puisque la pression P est fixée avec la température.

En utilisant des considérations relatives aux pressions osmotiques, on parviendrait à un résultat analogue pour les dissolutions.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{M}{S}(S - s)$$

s désignant la concentration à un instant quelconque, et S la concentration de la liqueur saturée (coefficient de solubilité).

Une formule analogue se présente sans doute dans le cas de la dissociation.

Remarque. — La formule précédente ne doit pas être exacte dans le cas des corps dissociés en ions, il est facile de trouver la formule qui convient dans ce cas.

VIII. — *Application aux réactions en milieu homogène.* — Soit l'équilibre

$$\alpha A + \beta B + \gamma C + \ldots + \lambda L \rightleftharpoons \alpha_1 A_1 + \beta_1 B_1 + \gamma_1 C_1 + \ldots \lambda_1 L_1$$

nous supposons que l'on dispose à la température T, de a molécules de A, de b molécules de B ....., de l molécules de L. On

Digitized by Google

mélange ces gaz dans une enceinte de volume V, puis on laisse la réaction se poursuivre pendant un temps t à température constante. Au bout de ce temps t, on observe qu'il y a N unités moléculaires transformées, par suite il y a alors dans le volume V, $(a - \alpha N)$ molécules de A occupant un volume :

$$V_A = \frac{V}{a - \alpha N} \text{ la concentration de A est } C_A = \frac{1}{V_A} = \frac{a - \alpha N}{V}$$

et ainsi de suite pour les corps B, C..... L, de même il y a $\alpha_1 N$ molécules de A_1 occupant un volume :

$$V_{A_1} = \frac{V}{\alpha_1 N} \text{ la concentration de } A_1 \text{ est } C_{A_1} = \frac{\alpha_1 N}{V}$$

etc.

Nous devons d'abord calculer au temps t les affinités $\left(-\frac{d\psi_1}{dN}\right)$ et $\left(-\frac{d\psi_2}{dN}\right)$ des deux membres de la réaction. Nous supposerons pour cela que l'on possède en réserve les corps A . B . C.... L sous les concentrations c_A, c_B, c_C ... c_L (volume d'une molécule v_A, v_B, v_C ... v_L) et à la température T.

Calcul de l'affinité $\left(-\frac{d\psi_1}{dN}\right)$. — Amenons αdN molécules de A prises dans les réserves à occuper un volume $\alpha V_A\, dN$. La variation d'énergie utilisable est

$$d\psi_1 = -\int_{\alpha v_A dN}^{\alpha V_A dN} p dv = -\alpha dN \,.\, RT \int_{\alpha v_A dN}^{\alpha V_A dN} \frac{dv}{v} = -\alpha dN \,.\, RT \log \frac{V_A}{v_A}$$

Introduisons maintenant ces αdN molécules dans le vase de volume V ; si on procède réversiblement à l'aide de parois semi-perméables, on a une nouvelle variation d'énergie utilisable.

$$d\psi_1'' = p\alpha dN V_A = \alpha dN \,.\, RT \,.$$

Digitized by Google

Si l'on procède de même pour βdN molécules de B, pour γdN molécules de C.... pour λdN molécules de L, la variation totale d'énergie utilisable est donnée par :

$$d\psi_1 = \Sigma d\psi_1'' + \Sigma d\psi_1' = dN \,.\, RT\left(\Sigma\alpha - \Sigma\alpha \log \frac{V_A}{v_\alpha}\right).$$

Posons $\Sigma\alpha = n$ et introduisons les concentrations, il vient :

$$-\frac{d\psi_1}{dN} = RT\left(\log \frac{c_A^\alpha c_B^\beta \ldots c_L^\lambda}{C_A^\alpha C_B^\beta \ldots C_L^\lambda} - n\right).$$

Calcul de l'affinité $\left(-\frac{d\psi_2}{dN}\right)$. — Empruntons de nouveau aux réserves αdN molécules de A, βdN molécules de B..... λdN molécules de L ; transformons-les par voie réversible et isotherme en $\alpha_1 dN$ molécules de A_1 ; $\beta_1 dN$ molécules de B_1 .... $\lambda_1 dN$ molécules de L_1 occupant respectivement les volumes V_{A_1}, V_{B_1} ..... V_{L_1} qu'elles occupent dans le mélange gazeux ; un raisonnement classique dû à Van't Hoff, donne pour la variation d'énergie utilisable correspondante

$$d\psi_2' = dN \,.\, RT\left[\log \frac{C_{A_1}^{\alpha_1} \ldots C_{L_1}^{\lambda_1}}{c_A^\alpha \ldots c_L^\lambda} + n - n' + \log K\right]$$

avec $n' = \Sigma\alpha_1$; K désigne la constante de la loi d'action de masse.

Introduisons maintenant les $\alpha_1 dN$ molécules de A_1 ..., les $\lambda_1 dN$ molécules de L_1 dans le mélange en réaction, on a une nouvelle variation d'énergie utilisable

$$d\psi_2'' = \Sigma p\alpha_1 dN V_{A_1} = dN \,.\, RT\Sigma\alpha_1 = n' dN \,.\, RT$$

au total

$$d\psi_2 = \Sigma d\psi_2' + \Sigma d\psi_2'' = dN \,.\, RT\left[\log \frac{C_{A_1}^{\alpha_1} \ldots C_{L_1}^{\lambda_1}}{c_{A_1}^{\alpha_1} \ldots c_{L_1}^{\lambda_1}} + n + \log K\right]$$

Digitized by Google

et

$$-\frac{d\psi_1}{dN} = -RT\left[\log \frac{C_{A_1}^{\alpha_1} \dots C_{L_1}^{\lambda_1}}{c_{A_1}^{\alpha_1} \dots c_{L_1}^{\lambda_1}} + n + \log K\right].$$

Vitesse de réaction. — Les affinités n'étant connues qu'à une constante près, la même pour toutes deux, on peut prendre

$$-\frac{d\psi_1}{dN} = -RT \log C_A^{\alpha} C_B^{\beta} \dots C_L^{\lambda}$$

$$-\frac{d\psi_2}{dN} = -RT\left[\log C_{A_1}^{\alpha_1} C_{B_1}^{\beta_1} \dots C_{L_1}^{\lambda_1} + \log K\right].$$

Par application de la formule générale (§ V), on a :

$$\frac{dN}{dt} = M\left[\exp\left(\log C_A^{\alpha} \dots C_L^{\lambda}\right) - \exp\left(\log C_{A_1}^{\alpha_1} \dots C_{L_1}^{\lambda_1} + \log K\right)\right]$$

d'où l'on tire immédiatement

$$\frac{dN}{dt} = M\left[C_A^{\alpha} \dots C_L^{\lambda} - KC_{A_1}^{\alpha_1} \dots C_{L_1}^{\lambda_1}\right]$$

M étant une constante : on retrouve bien la formule ordinaire indiquée plus haut (§ II).

Remarque I. — On serait arrivé au même résultat, quoique un peu plus longuement, en ne retranchant pas une même constante des valeurs des affinités.

Remarque II. — La démonstration qui précède pourrait s'étendre, au cas où le système renfermerait des corps solides ; mais il est vraisemblable qu'elle est alors insuffisante et qu'on doit tenir compte de la surface plus ou moins grande donnée à ces solides.

IX. — *Conclusion.* — En résumé nous avons donné :

1° Une règle qualitative (§ IV) qui renseigne sur les varia-

Digitized by Google

tions des vitesses de transformation en fonction des variations de l'énergie utilisable.

2° Une formule générale (§ V) permettant de prévoir ces vitesses en fonction des valeurs de l'affinité chimique.

La formule donnée étant vérifiée dans tous les cas connus, il y a lieu d'espérer que son application est plus étendue ; peut-être pourrait-elle indiquer par exemple, avec quelle vitesse un fil élastique qu'on a allongé, revient à sa longueur primitive ; cette étude n'a été faite jusqu'à présent que dans le cas des vitesses très faibles (réactivité).

Nous avons dû, dans notre formule, introduire un coefficient M fonction de la température ; je me propose de rechercher ultérieurement son expression et sa valeur.

Digitized by Google

SUR L'INVERSION DE LA SACCHAROSE DANS LES RAYONS ULTRA-VIOLETS [1]

PAR MM.

H. EULER ET H. OHLSÉN.

La plus grande partie des réactions photochimiques qu'on a étudiées sont des phénomènes d'oxydations et de réductions, et le rôle que ces actions jouent dans la nature vivante est peut-être le plus considérable. Cependant, le nombre des autres phénomènes chimiques, qui marchent plus vite sous l'influence de la radiation lumineuse, est assez grand. Parmi les actions chimiques sensibles à la lumière, nous citerons les transpositions intramoléculaires (transformation de l'acide maléique en acide fumarique, Ciamician et Silber), les polymérisations (anthracène en dianthracène, Luther et Weigert), les condensations (formation des acétates, Bamberger), les décompositions (acide lactique en acide carbonique et alcool) et les hydrolyses.

Nous n'avons donné que quelques exemples caractéristiques et il ne sera pas nécessaire d'en ajouter d'autres, d'autant moins que M. Ciamician, dans une conférence faite, il y a peu de temps, devant la Société chimique de France, nous a donné une image complète de l'état de la science photochimique.

Quant aux rayons ultra-violets, on sait qu'ils sont très actifs sur quelques systèmes chimiques, mais jusqu'à présent on n'a étudié encore que très peu de réactions dans la lumière ultra-violette. Mais il paraît que justement cette partie du spectre exerce une grande influence sur certaines actions chimiques qui

[1] Mémoire reçu le 6 janvier 1911. (Réd.)

Digitized by Google

ne sont nullement ou que très peu sensibles aux rayons visibles; on aurait même pu deviner une telle influence pour quelques hydrolyses et condensations qui jouent un rôle important dans les plantes. C'est principalement au point de vue biologique que nous étudions l'influence chimique des rayons ultra-violets.

Nous communiquons dans cette note nos expériences sur l'inversion de la saccharose exposée aux rayons ultra-violets, phénomène sur lequel il n'y a pas encore d'observations.

Quant à l'action de la lumière visible sur l'inversion du sucre de canne, M. Duclaux[1] a remarqué le premier une influence qu'il décrit comme suit :

« En solution neutre, la saccharose reste intacte au soleil pendant deux mois, contrairement à l'affirmation de Raoult (Annales de Chimie et de Physique (4), **22**, 291). En solution alcaline, la saccharose n'absorbe pas l'oxygène de l'air et reste aussi intacte. En solution acide, elle s'invertit assez rapidement au soleil, mais elle s'invertit aussi à l'obscurité, bien que plus lentement, aux mêmes températures que celles qu'elle atteint au soleil. »

En 1900, M. Gillot[2] a publié un travail sur la nature des rayons capables de favoriser la marche de l'inversion de la saccharose par les acides. Il a fait agir sur les solutions de saccharose à invertir, certains groupes de rayons, en absorbant les autres par des solutions diversement colorées, et il a comparé les vitesses de réaction observées de cette façon avec la vitesse dans l'obscurité absolue. Les résultats sont notés dans la tabelle suivante :

	Pouvoir rotatoire pour la raie du sodium. $[\alpha]_D^{20}$
Obscurité absolue	+ 20,31
Sulfate de cuivre dilué	+ 15,51
Sulfate de cuivre concentré	+ 17,51
Eau distillée	+ 17,51
Acide rosolique	+ 18,21
Violet de méthyle	+ 18,21
Chlorure de cuivre	+ 18,21

[1] Annales de l'Institut Agronomique, 10, 1886.
[2] Bull. de l'Acad. R. de Belgique, 1900, 863.

Digitized by Google

Voici d'ailleurs, en quelques mots, le dispositif employé pour les essais de M. Gillot.

Les solutions à invertir ont été placées dans une série de tubes à réactions de 100 cm^3 de capacité. Chaque tube était fermé et plongé dans une éprouvette de 500 cm^3 contenant la solution colorée. La distance entre les parois des tubes et celle des éprouvettes était de 1,5 cm. Sur la concentration des solutions colorées et sur l'intensité des rayons qui traversent ces solutions, il n'y a pas de données.

La solution sucrée contenait pour 100 cm^3:

Saccharose	4,91 gr.
Acide chlorhydrique	2,00 »

La température était 19°-20° dans l'obscurité et dans la lumière. Il semble donc qu'elle n'était pas plus constante qu'à 1 degré près. Quant à cette circonstance, il faut observer que l'influence de la température sur presque toutes les réactions chimiques est très grande ; par exemple, la vitesse de l'inversion de la saccharose croît de 25 % pour chaque degré de température, comme Urech, Spohr [1] et Arrhenius [2] l'ont montré. Donc l'effet d'une variation de température de 1 degré sur l'inversion de la saccharose est plus grande que les effets observés par M. Gillot dans le tableau précédent. En raison des erreurs possibles, une revision de ces expériences n'était donc pas sans intérêt.

Dans nos expériences, nous avons travaillé avec des solutions pures et neutres de saccharose.

D'abord, nous avons constaté, ce qu'a trouvé M. Duclaux, que, « en solution neutre, la saccharose (en flacons de verre) reste intacte au soleil » pendant plus de 100 heures d'insolation.

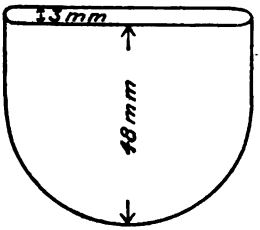
Puis, nous avons employé une lampe à mercure dans les conditions suivantes :

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, 2, 195, 1888.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie, 4, 228, 1889.

Digitized by Google

La lampe en quartz (de Heraeus, à Hanau) était alimentée, pendant les expériences, par un courant de 2,5 à 2,6 ampères; le potentiel entre les pôles de la lampe variait de 80 à 86 volts. Quant à la caractéristique de la lampe, voir Ann. der Physik, tome 20, p. 563, 1906.

On voit la forme et les dimensions des cuvettes, dans lesquelles les solutions se trouvèrent, dans la figure suivante :



Les cuvettes étaient en quartz, absolument transparentes, et étaient fixées à une distance de 55 mm. du tube de la lampe. De cette façon, la surface de la solution qui fut exposée aux rayons était très grande relativement au volume, qui était de 6,2 cm³ environ, et on pouvait donc attendre un grand effet photochimique.

Les expériences furent exécutées de la manière suivante : Quand le courant était constant, la cuvette, remplie de 6,1 cm³ d'une solution de saccharose, était remise à sa place, devant la lampe. Pendant les premières 20 minutes, la température de la solution s'élevait à 79° et restait alors constante, avec une variation de ± 0,5 degrés, ce que nous avons contrôlé avec un thermomètre spécial.

Nous avons mesuré :

1° La rotation optique (avec un appareil de Lippich);

2° Le pouvoir réducteur (d'après la méthode de G. Bertrand);

a) Avant l'insolation;

b) Après 20 minutes et

c) Dès ce moment, toutes les heures.

Pour rendre toutes les déterminations comparables, nous avons employé, dans chaque série, la même cuvette pour chaque expérience.

En calculant nos résultats, nous avons pris les données obte-

Digitized by Google

nues, après une insolation de 20 minutes, comme données initiales. Pendant le temps suivant, toutes les conditions d'expérience furent constantes; seulement nous ne savons pas si, après 20 minutes, les solutions étaient « saturées » de rayons actifs.

Nos résultats sont consignés dans les tableaux suivants, où l'on trouve :

Les temps d'insolation;

La rotation optique, observée dans un tube de 5 cm. (moyennes de plusieurs observations);

La quantité de sucre inverti dans 6,1 cm³, trouvée d'après la méthode de Bertrand (moyennes de plusieurs observations);

La quantité d'une solution 0,2 normale NaOH, nécessaire pour neutraliser 6,1 cm³ de la solution de sucre.

TABLEAU I.

Minutes.	Rotation α	Sucre inverti. mg.	0,2 norm. NaOH cm³
(20) 0	6,57°	30,0	
60	6,40°	73,2	0,08
120	6,21°	85,0	0,10
180	5,75°	170,0	0,12
240	5,00°	—	0,15
300	4,20°	—	—
390	2,75°	576,0	0,20

TABLEAU II.

Minutes.	Rotation α	Sucre inverti. mg.	0,2 norm. NaOH cm³
(20) 0	6,74°	21,3	—
60	6,48°	76,3	0,08
120	6,00°	140,0	0,12
180	5,25°	—	0,15
240	—	—	—
320	3,10°	541,5	0,20

TABLEAU III.

Minutes.	Rotation α	Sucre inverti. mg.	0,2 norm. NaOH cm³
(20) 0	3,38°	17,5	
60	3,20°	36,2	0,05
120	2,72°	108,7	0,08
180	2,42°	151,6	0,10
255	1,36°	297,1	0,15

TABLEAU IV.

Minutes.	Rotation α	Sucre inverti. mg.	0,2 norm. NaOH cm³
(20) 0	(3,38)		
60	3,17°	37,0	0,05
120	2,69°	—	0,09
300	-0,20°	530,0	0,27

Premièrement, nous avons recherché quel rôle la température seule joue dans cette réaction. Une solution de saccharose d'une

Digitized by Google

rotation 6°,85 fut maintenue dans un thermostat à 80° pendant 4 et 6 heures, dans des tubes de Iéna. Après ces temps, nous avons trouvé les rotations suivantes :

4 heures : 6°,70. 6 heures : 6°,60.

Il résulte de ces observations *qu'à la température de nos expériences, la vitesse de l'inversion dans les solutions pures de la saccharose est très petite, comparée à la vitesse obtenue sous l'action des rayons ultra-violets*[1].

Quand on considère les nombres des tableaux précédents, on constate que, dans chaque série, le changement de la rotation, ou, ce qui revient au même, la vitesse de la réaction croît avec le temps, résultat qui semble en désaccord avec la théorie de la dynamique et avec la loi principale :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) .$$

De plus, on voit, en comparant les tables 1-2 et 3-4 que le changement de rotation, c'est-à-dire la quantité du sucre inverti est presque aussi grande quand on travaille avec une solution de saccharose à 10 % que lorsqu'on emploie une solution à concentration double. On trouve donc que, avec ces concentrations, *la quantité invertie dans un certain temps est indépendante de la quantité de sucre présente.* Si on ne considère que le commencement de la réaction, les nombres obtenus suivent la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k .$$

En conséquence, si on calcule les observations données dans

[1] Si l'on travaille avec des solutions de saccharose qui contiennent de *petites quantités d'un acide*, la différence entre la vitesse de la réaction photochimique et la réaction à l'obscurité est *asses petite*. Voici une expérience préliminaire :

Une solution A fut préparée à partir de 40 cm³ d'une solution de saccharose à 20 %, et de 10 cm³ d'une solution de 0,003 norm. HCl.

Une partie de cette solution fut chauffée à 80°, puis exposée aux rayons de la

Digitized by Google

les tableaux 1-4 d'après la formule des réactions de premier ordre :

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

on obtient des constantes qui croissent avec le temps.

Les valeurs de ces constantes sont indépendantes de la méthode d'observation; nous avons calculé, par exemple, les chiffres du tableau 2.

Minutes.	Rotation.	$k \cdot 10^3$	Sucre inverti corrigé	$k \cdot 10^3$
0	6,74°	—	0	—
60	6,48°	13	55	15
120	6,00°	22	116,7	24
180	5,25°	41	180	40
∞	— 2,16°		1269	

Nos observations nous permettent donc de calculer le vrai degré de l'inversion à chaque instant; elles ne sont pas troublées par des réactions secondaires.

Il y a des influences encore inconnues qui déterminent la vitesse de l'inversion photochimique. Les tableaux 1 à 4 nous montrent que, pendant la marche de la réaction, un acide doit se former. Cet acide accélère la réaction qui prend ainsi le caractère d'une « autocatalyse ». La formation de cet acide dépend, comme nous l'avons constaté, d'un catalyseur présent dans les solutions de saccharose en quantités minimes.

Nous discuterons dans une note suivante le rôle de ce catalyseur et la théorie de l'effet photochimique.

Stockholm, Université.

lampe à mercure pendant deux heures. Une autre partie fut maintenue dans un thermostat à 80° pendant deux heures à l'obscurité.

1. Rotation de la solution nouvellement préparée . . . . 5°,37
2. » » » » chauffée et insolée . . . . . 1°,82
3. » » » » chauffée et non insolée . . . . 2°,40

Digitized by Google

REVUE

LA CHIMIE PHYSIQUE EN 1910

PAR M.

GEORGES BAUME.

Trois faits me paraissent dominer les recherches dont je me propose de donner une vue d'ensemble dans les pages suivantes : l'un est relatif à l'orientation des recherches nouvelles, l'autre aux individus chimiques étudiés, le troisième aux progrès de la technique expérimentale.

Le nouveau champ de travail, dont les travaux classiques de W. Spring ont été les précurseurs, est la chimie physique des hautes pressions : l'étude des déplacements d'équilibres physiques ou chimiques sous l'influence des pressions élevées (Cohen, Tammann, etc.), la rupture des faux équilibres (Briner et Wroczynski, Haber et Le Rossignol), les essais de catalyse d'Ipatiew, les variations de la conductibilité électrique des solutions et des métaux (Tammann, E.-W. Schmidt, A. Lafay), les modifications apportées par la pression aux spectres d'arc [1] forment, en effet, une suite de recherches particulièrement importante et variée.

Parmi les individus chimiques qui semblent avoir attiré particulièrement l'attention des chercheurs au cours d'études vraiment précises, se trouvent, à côté des produits métalliques et des matières qui leur donnent naissance, les corps volatils (gaz), soit à l'état pur, soit sous forme de mélanges, dont on a étudié les propriétés et les transformations sous l'influence des agents les plus divers, — si bien que leur connaissance constitue, à l'heure actuelle, notre base la plus certaine de vérification d'un grand nombre de lois physico-chimiques;

[1] R. ROSSI, Proc. Roy. Soc., 83 A, p. 414; G. DUFFIELD, ibid., 84 A, p. 118; etc.

Digitized by Google

parmi ces études, relativement aisées lorsqu'on possède une technique expérimentale assez difficile, il est vrai, à acquérir, nous citerons, pour montrer tout de suite la variété des recherches effectuées dans ce domaine, — les travaux sur les tensions de vapeurs des mélanges de gaz liquéfiés (Steele et Bagster), — leurs courbes de fusibilité (Baume et Perrot), — l'action, sur ces systèmes, des hautes pressions (Briner et Wroczynski, Haber), — de l'arc électrique (fixation de l'azote), — de la lumière (D. Berthelot et H. Gaudechon), — de l'émanation du radium (F.-L. Usher), etc.

En ce qui concerne la technique elle-même, il faut constater les nouveaux progrès de la microchimie, non seulement par l'emploi de l'électromètre ou celui du microscope dont la micrographie métallurgique est l'expression la plus moderne, mais encore par le perfectionnement d'un grand nombre de méthodes de travail actuelles. — La conférence de F. Emich est particulièrement instructive à cet égard [1], — et les récents travaux exécutés dans le laboratoire de G. Urbain sur les terres rares et de W. Ramsay sur la densité de haute précision des gaz nobles (et la mesure d'un grand nombre de leurs propriétés) en forment certainement, avec les méthodes nouvelles de la radiochimie, la plus remarquable illustration.

Dans l'exposé qui suit, le lecteur retrouvera la même abondance de travaux qu'en 1909, relatifs aux deux grands chapitres classiques de la chimie physique, la stoechiométrie et la mécanique chimique proprement dite; les physico-chimistes y ajoutent actuellement un nouveau chapitre, celui des propriétés « mécaniques » de la matière, dont ils ne s'étaient occupés que fort peu jusqu'à présent, au moins à l'état solide : nous aurons l'occasion de signaler, à ce propos, quelques travaux intéressants qui seront, sans doute, d'une grande importance au point de vue de leurs applications.

Par contre, on est frappé du ralentissement que l'on constate dans le domaine des colloïdes, — dont nous ne nous occuperons pas cette année, bien qu'il se soit enrichi de plusieurs travaux intéressants, — et dans celui de la radio-activité : cette dernière est entrée dans une période de contrôle et d'épuration, analogue à celle que traverse en

[1] F. Emich, Berichte, 43, p. 10, 1910 — voir également étude de A. Bolland sur l'indice de réfraction de très petits cristaux, Sitzung. Akad. Wissensch. Vienne, II. B, t. 119, p. 275.

Digitized by Google

ce moment un grand nombre de chapitres de la chimie générale. Cela ne l'empêche pas de compter, cette année encore, des travaux de premier ordre sur lesquels nous reviendrons à la fin de cette étude.

I. Stoechiométrie.

Poids atomiques.

On est frappé de l'importance que prennent depuis quelques années les déterminations de poids atomiques, et il semble que la relativité de la notion d'élément ait encore contribué au développement remarquable de ces recherches fondamentales. Les travaux publiés en 1910 appartiennent, comme précédemment, à trois groupes caractéristiques[1] :

1° les *méthodes classiques,* utilisées surtout par Th.-W. Richards et ses élèves[2], et dont l'ensemble confirme la valeur Ag = 107.88 prévue par Guye dès 1905[3].

2° les *méthodes modernes,* dont la mise en œuvre est due principalement aux travaux exécutés à Genève (étude de NH_3, NO, N_2O, NOCl, etc.) et qui viennent de s'enrichir d'un beau travail de Guye et Drouginine sur l'analyse de N_2O_4 par une méthode directe, dont le détail a été publié dans ce recueil[4]. On reste frappé de la sécurité que donne l'application des méthodes physico-chimiques pour la détermination des conditions les plus favorables à l'expérience (stabilité, volatilité, etc.); la simplicité des moyens mis en œuvre contraste singulièrement avec les difficultés qui accompagnent souvent l'emploi des *méthodes classiques.*

3° les *méthodes physico-chimiques,* fondées sur la connaissance des densités gazeuses considérées le plus souvent dans les conditions *normales* ($0°,760^{mm}$, $\lambda = 45°$), et auxquelles se rattachent les recherches très remarquables de A. Jaquerod; en collaboration avec M. Tourpaïan[5], ce savant a appliqué la méthode hydrostatique à la détermination de la densité des gaz, et les premiers résultats qu'il a publiés permettent de se rendre compte de la fécondité probable de cette méthode et de

[1] Cf. Ph.-A. Guye, Bull. Soc. Chim., 3me série, t. 33, annexe, p. IV et ss., 1905.

[2] J. am. chem. Soc., t. 32, passim. Les éléments étudiés ont été Cl, I, P, Li, Ca, Hg, Pt.

[3] Ph.-A. Guye, *loc. cit.*, p. XLI.

[4] Guye et Drouginine, Journ. Chim. phys., t. 8, p. 473.

[5] Comptes rendus, t. 151, p. 666.

Digitized by Google

sa grande précision. — Plusieurs auteurs ont publié les résultats de leurs travaux sur les densités gazeuses : nous citerons, à côté d'essais sur la densité approximative de l'argon dus à F. Fischer et O. Hähnel [1], une étude très soignée de O. Scheuer sur l'acide chlorhydrique [2] ainsi que les recherches fort intéressantes de H.-E. Watson sur l'Hélium et le Néon [3] dont cet auteur a calculé le poids moléculaire, impossible à connaître par les méthodes usuelles, en appliquant aux résultats de ses mesures la correction du *coefficient d'écart à la loi de Mariotte* de ces deux gaz, récemment déterminé par F.-P. Burt [4]; il y a joint celui du Krypton et du Xénon [5] en faisant usage des densités de ces gaz déterminées par Moore, corrigées à l'aide de leur coefficient de compressibilité, ou de la méthode des éléments critiques de Guye, dont les deux équations, — l'une pour les gaz permanents, l'autre pour les gaz liquéfiables, — ont donné des résultats satisfaisants dans le champ indiqué par leur auteur [6].

[1] Berichte, 43, p. 1435. L'écart extrême des mesures est de 1 : 400; celui des mesures de Rayleigh est de 1 : 4000.

[2] Journ. Chim. phys., t. 8, p. 289.

[3] J. chem. Soc. London, 97, p. 810.

[4] Trans. Faraday Soc., 6, p. 19, 1910.

[5] H.-E. Watson, J. chem. Soc., London, 97, p. 833.

[6] On nous permettra de faire ici une remarque à propos de ces relations, dont la première a été, à mon avis, critiquée sans raison : on sait que Ph.-A. Guye a proposé (J. Chim. phys., 3, p. 322, 1905), pour le calcul du poids moléculaire M des gaz difficilement liquéfiables, à partir de leur densité absolue L, la formule très simple suivante [où R représente la constante des gaz parfaits (22,410 dans le système litre-atmosphère), a et b sont les coefficients de l'équation de van der Waals; p_c, T_c représentent les constantes critiques du gaz étudié] :

$$\frac{M}{L}(1 + a)(1 - b) = R + 623 \,.\, 10^{-7}\, T_c$$

et que l'on peut écrire, en raison de la petitesse des termes négligés :

$$M = \frac{RL}{1 + a - b - 21 \,.\, 10^{-7}\, T_c}$$

Or, j'ai montré que l'on pouvait déterminer le poids moléculaire d'un gaz par la relation

$$M = \frac{RL}{(1 + a)(1 - b)(1 + c)}$$

où $(1 + c)$ est une fonction des chocs, de la forme $f\left(\frac{p}{p_c}, \frac{T_c}{T}\right)$.

En développant en série et négligeant les termes d'ordre supérieur en raison

Digitized by Google

La connaissance exacte des constantes critiques, dont on connaît l'importance dans le problème des poids atomiques, a fait de grands progrès cette année; sans doute, un grand nombre de données critiques des gaz ont été déjà déterminées avec grand soin et une précision très satisfaisante (Amagat, Kuenen, Keesom, Leduc, Jaquerod, Briner, etc.); mais nous devons signaler, cette année, à côté d'une bonne mesure du point critique de l'argon due à C.-A. Crommelin [1], et de celui du bioxyde d'azote par Adwentowski[2], deux travaux sur ce problème si important de l'état saturé, qu'il convient de mentionner spécialement :

L'un, dû à F.-B. Young [3], constitue une étude de premier ordre du phénomène critique en lui-même, et permet désormais de raisonner avec certitude sur divers points de l'état critique définitivement établis. L'autre, dû à Cardoso, Arni et Bell [4], est le premier travail important de revision des constantes critiques des principaux gaz, où l'on a mis à profit, simplifié et perfectionné, toutes les ressources de la technique acquise au Laboratoire de Chimie physique de Genève, au cours des recherches récentes sur les gaz ; à ce groupe de mesures se rattachent celles que nous avons faites en collaboration avec M. Cardoso sur les deux gaz C_2H_2 et C_2N_2 [5].

Ces constantes formeront une excellente base de calcul des poids moléculaires des gaz par les méthodes d'extrapolation telles que celles de Guye ou de Leduc, qui vient de réunir en un seul mémoire et en y ajoutant quelques développements, les diverses modifications qu'il a apportées à sa méthode classique des *volumes moléculaires* [6], à la suite des recherches modernes sur les gaz.

Je rappellerai, en terminant, que ces méthodes d'extrapolation ne

des conditions expérimentales, on arrive dans le cas des gaz permanents, dont la *pression critique est sensiblement constante et, en général, voisine de 50 atmosphères*, à la relation :

$$M = \frac{RL}{1 + a - b + \alpha \frac{T_c}{T}}$$

où α est un nombre, et qui est identique à l'expression de Guye dont la régularité me paraît ainsi parfaitement établie.

[1] Proc. Kon. Akad. Amsterdam, 13, p. 54. — Cf. CLAUDE, *Préparation de l'argon*, C. R., 151, p. 752.

[2] Bull. Ac. Sc., Cracovie, 1909, p. 742.

[3] Phil. Magazine, 20, p. 793, 1910.

[4] Arch. Sc. phys. et nat., Genève, 4me période, t. 30, p. 432. (Note préliminaire).

[5] Comptes rendus, t. 151, p. 141, 1910.

[6] Ann. de Chim. et Phys., 8me s., t. 19, p. 441, 1910.

Digitized by Google

peuvent pas être d'une généralité absolue. Ph.-A. Guye a prouvé récemment ce fait en montrant que certains gaz présentaient une polymérisation plus ou moins considérable au point critique [1], et que la connaissance de ce dernier ne peut être, dans ce cas, que d'une faible utilité pour la détermination du poids moléculaire des gaz à partir du *litre normal*. C'est la raison pour laquelle le poids atomique du phosphore obtenu chimiquement par G.-P. Baxter et Grinnel Jones est sensiblement plus élevé que celui qu'a indiqué G. Ter Gazarian, dans un beau mémoire paru dans ce recueil [2], car la différence constatée ne peut avoir son origine dans une impureté contenue dans le gaz PH_3, le gaz ayant été préparé avec tout le soin désirable.

Autour de ces recherches, qui comptent parmi les plus précises de la chimie physique actuelle, viennent naturellement se grouper toute une série de travaux, souvent intéressants, qui ont trait soit à des perfectionnements de la technique, soit à la détermination et à l'élimination de causes d'erreurs négligeables dans des recherches moins précises, mais qui prennent une importance considérable dans des études de cet ordre.

A ce groupe appartiennent, en particulier, les recherches sur la solubilité des sels « *insolubles* » (sels d'argent, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, etc.) [3], — l'étude, fort curieuse, de la solubilité de l'oxygène dans l'argent fondu à diverses pressions (39^{mm} à 1263^{mm}) [4], les expériences de Mlle I. Homfray sur les lois générales de l'absorption des gaz par le charbon de noix de coco [5], etc., — K. Drücker et G. Ullmann ont signalé, une fois de plus, le rôle des *actions de surface* (condensation sur les parois de verre, etc.) sur la densité des gaz et des vapeurs, bien que les condensations, observées par ces auteurs, aient été relativement faibles dans leurs recherches sur les vapeurs organiques; il serait peut-être intéressant, à ce point de vue, d'effectuer quelques mesures avec des récipients argentés sur leur paroi intérieure [6].

[1] Journ. Chim. phys., 8, p. 222.

[2] Baxter et Jones, J. am. chem. Soc., 32, p. 298; Ter Gazarian, J. Chim. phys., 7, 337, 1909.

[3] G. Stafford Whitby, Z. anorg., 67, p. 107; A. Melcher, J. am. chem. Soc., 32, p. 50; etc.

[4] F.-G. Donnan et T.-W.-A. Shaw, J. Soc. chem. Ind., 29, p. 987. La température de solidification de l'argent peut s'abaisser de plus de 7° par ce fait.

[5] Z. phys. Ch., 74, p. 129; Proc. Roy. Soc., 84, A, p. 99; Cf. A. Titoff, Z. phys. Ch., 74, p. 641.

[6] Z. phys. Ch., 74, p. 567; Cf. Z. Elektrochem., 16, p. 697 et aussi: Guye et.

Digitized by Google

Nous mentionnerons, en terminant, deux mémoires, l'un de Zenghelis[1] qui a soulevé, sans la résoudre, la question *très importante* de la porosité du verre aux vapeurs (rappelons que Landolt, A. Stock et H. Heinemann n'ont rien observé de semblable dans leurs recherches sur le même sujet), — et l'autre de G. Klein, intéressant pour la chimie physique des pressions élevées, car il étudie la précision maxima (3 ‰) que peuvent fournir les manomètres métalliques pour hautes pressions[2].

Fluides; état saturé; théories moléculaires.

Mme K. Meyer a publié une nouvelle et très intéressante étude sur le théorème des états correspondants[3] dont l'application a été, cette année encore, la source de nombreuses études numériques : celles-ci ont souvent le grave défaut de faire usage de déterminations expérimentales peu modernes et de considérer comme rigoureuses des « lois » dont l'exactitude n'est pas toujours suffisante ; on peut d'ailleurs concevoir un nombre considérable de ces relations nouvelles, pour l'étude desquelles l'emploi des formules de dimensions peut être d'un grand secours. — Parmi ces lois, celle de Trouton jouit d'une faveur particulière, bien que Nernst et Linebarger aient attiré l'attention des chercheurs sur les variations du rapport ML : T, en particulier avec la température d'ébullition et par conséquent la volatilité du corps considéré, dont la température critique donne une mesure approchée. — On peut d'ailleurs démontrer facilement, ainsi que nous l'avons fait nous-même, que le quotient de Trouton est, à un facteur constant près et pour de petites valeurs de la pression, mesuré par le rapport $\frac{d\pi}{dT} : \frac{dp}{dT}$ où $d\pi$ représente la variation de la tension de vapeur du fluide entre T et T + dT et dp l'accroissement, dans le même intervalle, de la pression du gaz à volume constant, ce dernier étant le volume saturé à la température T : ainsi que nous avons pu le constater, la constance de ce rapport est loin d'être parfaite[4].

Ter Gazarian. C. r., t. 143, p. 1233; G. Baume, J. Chim. phys., t. 6, p. 43; Scheuer, ibid., t. 8, p. 306.

[1] Z. phys. Ch., 72, p. 425, 1910.

[2] Zeitsch. des Ver. deutscher Ingen., 54, p. 1283, 1910.

[3] Z. phys. Ch., t. 71, p. 325.

[4] Il est évidemment voisin de 20 dans un certain nombre de cas, car le facteur constant est voisin de 2, $d\pi/dT$ est voisin de 27 mm. par degrés dans les condi-

Digitized by Google

Cette remarque n'enlève d'ailleurs rien de leur valeur à beaucoup de travaux dérivés de l'équation d'état, parmi lesquels nous citerons en particulier une étude, faite par Barker, sur l'application de la formule de Nernst à la détermination d'un certain nombre de tensions de vapeur [1], quelques études numériques de H. v. Jüptner qui contiennent plusieurs relations intéressantes [2], la contribution de R.-D. Kleeman à l'étude de l'équation des fluides [3], — et surtout l'étude numérique de G. Vogel [4] sur l'isopentane, intéressante application de l'équation de Reinganum à une substance particulièrement bien connue par les travaux classiques de S. Young.

Le laboratoire cryogène de Leyde continue à mettre au service des savants de tous les pays les ressources considérables dont il dispose : parmi les travaux publiés cette année, nous citerons, en particulier, l'intéressante étude du *diamètre rectiligne de l'oxygène*, due à E. Mathias et H. Kamerlingh Onnes [5]. Fait très remarquable, la valeur trouvée pour le coefficient angulaire du diamètre (0,002265) se confond avec celle qu'a donnée Mathias, dès 1899, en appliquant aux mesures de Wroblewski, faites aux basses températures, la notion même du diamètre rectiligne (0,002264).

La notion d'« *additivité* » et de « *coefficient atomique* » a été l'origine de nouveaux travaux fort importants [6] : P. Pascal, confirmant et étendant les recherches de Perkin, a montré que dans les composés organiques, les éléments diamagnétiques conservent leurs propriétés

tions normales, et dp/dT ne s'écarte pas beaucoup de $\frac{p}{273}$, ce qui donne 2,7 mm. pour la pression de 760 mm. La constance serait parfaite, étant donné la signification géométrique de ce rapport, si la loi des états correspondants était rigoureuse, et si la température réduite d'ébullition sous pression normale était la même pour tous les corps. — Voir à ce propos l'intéressante étude d'Estreicher et Schnerr sur la chaleur de vaporisation de quelques gaz liquéfiés, qui conduit à des valeurs de la *constante* comprises entre 18,4 et 23,3 (Bull. Acad. Cracovie, 1910 A, p. 345).

[1] Z. phys. Chem., 71, p. 235.

[2] Ibid., 73, p. 173 et 343.

[3] Phil. Mag., VI, 20, p. 665.

[4] Z. phys. Chem., 73, p. 429.

[5] Comptes rendus, t. 151. p. 213 et 474. — Signalons à ce propos, une étude sur les propriétés de l'oxygène liquide et solide (Proc. kon. Akad., Amsterdam, 12, p. 799, 1910).

[6] Nous mentionnerons également le mémoire sur les relations entre la structure cristalline et la composition chimique, la constitution et la configuration des substances organiques, dû à Barlow et Pope (J. Chem. Soc., London, 97, p. 2830).

Digitized by Google

de sorte que l'on peut calculer par additivité les propriétés magnétiques de ces substances[1] : la *susceptibilité atomique* prend place ainsi avec les mêmes concordances et les mêmes écarts, à côté des volumes atomiques, des coefficients critiques et des coefficients de réfraction dont F. Eisenlohr a recalculé la valeur[2].

L'étude des coefficients atomiques de viscosité a, elle aussi, tenté depuis quelques années un grand nombre de chercheurs; les considérations intéressantes de E.-C. Bingham sur cette question[3] semblent prouver que la « *fluidité* » est une propriété additive dont cet auteur donne quelques coefficients atomiques.

Nos connaissances sur la réfraction des corps, qui se rattache aisément à ce qui précède, se sont enrichies cette année d'une série de recherches très remarquables sur l'indice de réfraction des corps gazeux, dues à C. et M. Cuthbertson et à L. Stückert[4]. A côté de ces recherches se placent, tout naturellement, celles qui ont trait aux constantes diélectriques, dont une importante étude numérique vient d'être publiée par Walden[5]; un des points les plus intéressants acquis dans ce domaine, pendant l'année qui vient de s'écouler, est la mesure, par Bouty, de la cohésion diélectrique du néon, particulièrement faible, ce qui a permis à G. Claude d'appliquer ce résultat à la construction d'une « *lampe au néon* » très remarquable[6].

L'étude de diverses propriétés (viscosité, densité, tensions de vapeur, réfraction, etc.) des systèmes binaires liquides est d'une réalisation expérimentale assez facile, mais très complexe au point de vue théorique[7]; c'est ce qui explique, d'une part, l'abondance toujours considérable de ce genre de travaux et le peu d'accord qui règne

[1] Ann. de Chim. et de Phys., 8me s., t. 19, p. 1.

[2] Z. phys. Chem., t. 75, p. 585.

[3] A cette étude peuvent se rattacher les recherches intéressantes de A.-O. Rankine sur la viscosité des gaz (Proc. Roy. Soc., 83 A, p. 265 et 516; 84 A, p. 181) et quelques mesures de viscosités de vapeurs dues à K. Rappenecker (Z. phys. Ch., 72, p. 695).

[4] Proc. Roy. Soc., 83 A, p. 151 et 84 A, p. 13. — Z. für Elektroch., 16, p. 37. — Les gaz étudiés ou revisés ont été : H_2, O_2, N_2, air, He, Ne, A, Kr, Xe, SO_2, H_2S, CO_2, C_2N_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6.

[5] Z. ph. Chem., 70. — Cf. Rudorf, Jahrb., Stark, 7, p. 38, 1910.

[6] E. Bouty, C. r., 150, p. 1380; G. Claude, ibid., 151, p. 1322.

[7] Cf. van der Waals, Arch. néerland., 15, p. 126, 1910; Kohnstamm, Z. phys. Ch., 75, p. 527; E. Boas, ibid., 71, p. 637, 1910.

Digitized by Google

entre certains auteurs lorsqu'il s'agit d'en tirer les conclusions[1]. Aussi nous bornerons-nous à citer les recherches, fort élégantes au point de vue expérimental, de Steele et Bagster sur quelques systèmes gazeux liquéfiés[2], celles de Rosanoff et Easley[3], qui ont fait usage d'une méthode ingénieuse pour éviter le changement de concentration de leur système pendant sa distillation, ce qui permet de mesurer les pressions partielles au réfractomètre, et les remarques de Tsakalotos sur la signification des courbes négatives de tensions de vapeur, dont Briner et Cardoso se sont également occupés, lors de leurs belles recherches sur la compressibilité des mélanges gazeux[4].

Activité optique.

Dans un important travail sur les mélanges binaires contenant un composé actif, O. Scheuer[5] s'est proposé de vérifier, par des recherches physico-chimiques systématiques, l'hypothèse de Biot d'après laquelle la variation du pouvoir rotatoire d'une substance active en solution avec la concentration serait l'indice de combinaisons d'addition entre le solvant inactif et le corps actif; une autre hypothèse avait été émise par Landolt qui, à la suite des travaux de Le Bel et Van't Hoff, a supposé qu'une variation de la pression interne peut déformer la molécule active et modifier par suite la dissymétrie moléculaire et par suite le pouvoir rotatoire; enfin, on peut supposer qu'il se produit des formes tautomères ayant un pouvoir rotatoire différent de la valeur primitive, ou encore qu'il y a dissociation ou polymérisation de la molécule active, — hypothèse qui ne se vérifie pas dans la plupart des cas, où les méthodes cryoscopiques et ébullioscopiques conduisent à un poids moléculaire normal de la substance considérée[6]. — Or, M. Scheuer a construit les courbes de fusibilité de neuf sys-

[1] Voir à ce propos l'intéressant mémoire de Ph. Kohnstamm, relatif à l'étude des isobares dans les mélanges binaires (Arch. néerland., 15, p. 193, 1910).

[2] J. Chem. Soc., 97, p. 2607.

[3] Z. phys. Ch., 68, p. 641.

[4] D.-E. Tsakalotos, Z. phys. Chem., 74, p. 743. — E. Briner et E. Cardoso, J. Chim. phys., t. 6, p. 641, 1908.

[5] Z. phys. Ch., 72, p. 513. — Cf. Patterson et Stevenson, J. Chem. Soc., 97, p. 2110.

[6] Ce résultat ne permet pas de conclure à la non-existence d'un composé d'addition, en raison de la dilution des solutions employées. — Cf. les travaux classiques de Ph.-A. Guye et de ses collaborateurs sur l'activité optique.

Digitized by Google

tèmes binaires formés par le diéthylacétyltartrate d'éthyle ou le menthol gauche avec divers solvants inactifs : toutes se sont montrées normales, avec un seul eutectique et sans maximum, alors que le pouvoir rotatoire des mêmes systèmes présente des variations considérables. — L'hypothèse de Biot n'est donc pas vérifiée ; mais les écarts constatés ne permettent pas de donner une explication définitive du phénomène dont l'étude ultérieure sera considérablement facilitée, à tous les points de vue, par le travail que nous venons de signaler.

La question de l'existence de combinaisons racémiques peut être résolue d'une manière très élégante par l'étude des courbes de fusibilité d'un système de deux antipodes optiques : en construisant la courbe de fusibilité du système *d. pipécoline-l. pipécoline* [1], dont les deux constituants fondent à + 9°, A. Ladenburg a obtenu un maximum caractérisant la combinaison moléculaire inactive, fondant à — 5°, et deux minimums (eutectiques) à — 6°,5 ; il a déterminé en outre le pouvoir rotatoire du *liquidus* (et du *solidus*) le long des diverses branches de la courbe ainsi obtenue, ce qui permet d'en caractériser l'allure de fort élégante manière.

Cette année encore, il y a lieu de mentionner un certain nombre de recherches sur l'influence de la constitution chimique sur le pouvoir rotatoire des corps actifs : telles sont les études de Rupe sur les éthers menthyliques de quelques acides aromatiques [2], de Hilditch sur la structure des α disulfoxydes [3], et celle de Perkin, Pope et Wallach sur l'acide méthyl (1)-cyclohexylidène (4)-acétique, substance active qui ne présente pas d'atome asymétrique, mais qui, selon les idées de Le Bel et Van't Hoff, possède une configuration moléculaire énantiomorphe [4]. — Enfin, plusieurs auteurs ont apporté de nouveaux documents expérimentaux relatifs à l'étude de l'inversion optique de Walden [5], dont les lecteurs de ce journal ont eu récemment une mise au point, due à l'auteur même de cette belle découverte.

Nous ne pouvons terminer cette revue très rapide concernant l'optique chimique sans dire quelques mots des *liquides anisotropes,* plus

[1] Berichte, 43, p. 2374 ; et C. r., t. 151, p. 283.
[2] Lieb. Annalen, 373, p. 121.
[3] Journ. Chem. Soc., London, 97, p. 1091.
[4] Lieb. Annalen, 371, p. 180. — Cf. J. Chem. Soc., 95, p. 1789, 1909.
[5] O. Lütz, Z. phys. Chem., 70, p. 256 ; A. Mc Kenzie et H. Humphries, J. Chem. Soc., 97, p. 121, 1016, 1355, 2564 ; — E. Fischer, Berichte, 43, p. 2020.

Digitized by Google

connus sous le nom impropre de *cristaux liquides,* dont G. Friedel et F. Grandjean viennent de publier une étude magistrale[1]. Contrairement à l'hypothèse de O. Lehmann qui les assimile purement et simplement à la matière cristallisée, ce qui fournit une explication imparfaite de leurs propriétés essentielles, ces savants ont démontré qu'il importe de faire une distinction fondamentale entre le liquide lui-même et les portions de ce liquide (pellicule active) au contact du verre et, en général, de tout corps extérieur; cette distinction doit être complétée d'ailleurs par des hypothèses convenables sur leur rôle optique dont la discussion montre combien s'éloignent des vrais cristaux ces substances, que l'on a classées, faute de mieux, comme l'on sait, en *liquides à cônes* et *liquides à noyaux.* Aucun passage n'a pu être observé jusqu'à présent entre ces deux types de matière bien différents qui présentent néanmoins des caractères communs remarquables.

Théorie des solutions. — Dissociation électrolytique.

Les lecteurs de ce journal connaissent l'étude de E.-W. Washburn sur la théorie des solutions idéales[2]; signalons également les contributions de Dolezalek et de Möller à la théorie des solutions concentrées[3]. — quelques travaux intéressants sur les phénomènes osmotiques, dus au laboratoire de Kahlenberg, qui ne sont pas exempts de contradictions avec la théorie de Van't Hoff[4], — et l'étude de J. Traube sur la pression ou tension d'attraction, pression qui correspond à l'attraction d'une molécule de substance dissoute sur le système dissolvant, et que l'auteur propose de substituer aux notions actuellement admises[5]. On lira également avec intérêt l'importante revue, due à H.-C. Jones, dans laquelle ce savant rappelle l'ensemble des recherches sur les *solvates,* entreprises sous sa direction depuis une douzaine d'années[6].

[1] Comptes rendus, t. 151, p. 327, 442, 762, 988; — Bull. de la Soc. de Minéral., 33, p. 192, 1910. — Cf. Mauguin, C. r., t. 151, p. 886 et 1141 et W. Nernst, Z. Elektroch., t. 16, p. 702. — Ainsi que le font remarquer Friedel et Grandjean, la dénomination de *milieux cristallisés* doit être réservée aux corps qui montrent des propriétés vectorielles discontinues, ou, au point de vue théorique, qui présentent la structure réticulaire (Cf. loc. cit., p. 989).

[2] J. Chim. phys., t. 8, p. 538; — Cf. Gay, C. r., t. 151, p. 612 et 754.

[3] Z. phys. Chem., t. 69, p. 449; t. 71, p. 191.

[4] W.-G. Willcox, J. phys. Chem., 14, p. 576; J.-H. Mathews, ibid., p. 281.

[5] J. Chim. phys., t. 8, p. 515; — Journ. phys. Chemistry, t. 14, p. 452 et 471.

[6] Z. phys. Chem., 74, p. 325.

Digitized by Google

Parmi les travaux d'ordre expérimental se rattachant aux solutions, toujours très nombreux, nous citerons seulement ceux de Tyrer et de Dawson sur les changements de volume dans les solutions diluées [1], l'étude de N. Herz et A. Kurzer sur le coefficient de partage entre deux solvants [2], et surtout les mesures fort intéressantes de A. von Antropoff sur la solubilité des gaz nobles dans l'eau [3] : cette solubilité croît avec le poids atomique, — sauf pour le Néon et l'Hélium qui possèdent la solubilité la plus faible, et pour lesquels une petite erreur d'expérience a pu se produire; de plus, toutes ces courbes présentent un *minimum* à une certaine température; enfin, le Xénon possède une solubilité très remarquable, sensiblement supérieure à la plupart des gaz qui ne forment pas d'hydrate.

La « solubilité » ou l'absorption des gaz dans les corps solides a fait aussi l'objet d'un certain nombre de travaux intéressants parmi lesquels se trouvent l'étude, déjà mentionnée, de Mlle I. Homfray sur l'absorption des gaz par le charbon de coco, et les recherches assez nombreuses sur le problème très important, — aussi bien au point de vue industriel qu'à celui des recherches de précision, — de la solubilité des gaz dans les métaux et les alliages qu'il est souvent très difficile de débarrasser [4] des dernières traces de gaz qu'ils peuvent contenir.

On ne peut s'occuper de la question des solutions sans envisager leur état de dissociation électrolytique, dont la conductibilité constitue l'un des facteurs. Cette étude fait chaque année l'objet de nombreux travaux, auxquels H.-C. Jones et ses collaborateurs ont apporté, comme les années précédentes, leur importante contribution [5]; — A.-A. Noyes a également résumé, à l'occasion du Jubilé d'Arrhenius, les recherches qu'il a exécutées sur la conductibilité des électrolytes en solution, à des températures supérieures à celles des mesures habituelles [6]. — Nous signalerons aussi, dans le même ordre d'idées, l'étude électrochimique de l'ion I_3 [7], quelques mesures complémen-

[1] Journ. Chem. Soc., 97, p. 1041 et 2620.
[2] Z. Elektrochem., 16, p. 869.
[3] Proc. Roy. Soc., 83 A, p. 474.
[4] A. Sieverts et Krumbhaar, Z. Elektrochem., 16, p. 707; — Berichte, 43, p. 893; — Z. phys. Chem., 74, p. 277.
[5] Amer. Chem. Journ., t. 43 et 44, passim (1910); — Cf. J. Am. Chem. Soc., 32, p. 1011.
[6] Z. phys. Ch., 70, p. 335.
[7] W.-C. Bray et G.-M. Mac Kay, J. am. Chem. Soc., 32, p. 914.

Digitized by Google

taires de F. Bergius[1] sur la conductibilité des solutions dans l'acide sulfurique absolu, — et plusieurs études de dissociation hydrolytique et électrolytique ($AlBr_3$, Borates alcalins, etc.) dues à Kablukow, Sachanow, J. Lundberg, etc. — Enfin, R. Wegscheider a réuni les données permettant d'apprécier les limites de validité de la loi de dilution d'Ostwald[2], — L.-W. Öholm a étudié la diffusion dans l'eau des non-électrolytes, sensiblement plus faible que celle des électrolytes ordinaires[3], — et H. Röhler a indiqué, après Walden, que, parmi les liquides organiques possédant un pouvoir dissolvant et ionisant satisfaisant, la *formamide* doit occuper une place toute spéciale[4], au point qu'elle pourrait un jour acquérir une importance réelle, dans la séparation des métaux par exemple.

Il faut cependant mettre à part trois séries d'essais ou de recherches dans le domaine des conductibilités, qui, par leur portée théorique ou pratique, présentent un intérêt considérable : nous mentionnerons d'abord les recherches de *volumétrie physico-chimique* de P. Dutoit, dont les lecteurs de ce journal ont pu apprécier récemment le beau mémoire d'ensemble[5], et qui sont susceptibles, ainsi que l'a montré leur savant auteur, d'être appliquées avec succès aux problèmes les plus divers de l'analyse chimique. C'est ainsi que Dutoit a réussi à établir une méthode extrêmement élégante et rapide pour l'analyse quantitative complète des vins, dont les résultats sont tellement remarquables que plusieurs administrations l'ont déjà adoptée[6]. L'emploi de ces nouvelles méthodes enlève naturellement beaucoup de leur importance à toutes les discussions qu'a fait naître l'emploi des indicateurs colorés en analyse volumétrique; mais nous ne pouvons passer sous silence l'étude que leur a consacré A.-A. Noyes, et dans laquelle on trouvera plusieurs développements fort intéressants[7].

La seconde série de travaux sur laquelle je crois devoir attirer l'attention du lecteur, est celle qui se rapporte à l'influence de la pression sur la conductibilité des solutions : cette influence (augmentation

[1] Z. phys. Ch., 72, p. 338.
[2] Z. phys. Ch., 69, p. 603.
[3] Ibid., 70, p. 378.
[4] Z. Elektrochem., 16, p. 419.
[5] P. Dutoit, J. Chim. phys., t. 8, p. 12, 1910. — Cf. Bruni et Sandonnini, Z. Elektroch., t. 14, p. 701, 729, 823 (1908), et t. 16, p. 223 et 227 (1910).
[6] Comptes rendus, t. 147, p. 134, 1908.
[7] J. am. Chem. Soc., 32, p. 815.

Digitized by Google

de la résistance) est plus grande pour les solutions fortement dissociées que pour celles qui ne le sont que faiblement, mais on ne possédait pas d'étude nette de l'action de la pression sur ces dernières, avant le récent travail de E.-W. Schmidt, et ce n'est pas là son moindre mérite [1].

La troisième étude que nous désirons mentionner est celle que W. Spring a récemment publiée dans les Archives des Sciences physiques et naturelles [2] : on connaît les travaux de ce savant sur les solutions optiquement vides présentés, en 1905, au Congrès de chimie de Liége [3]. Après quatre ans, l'auteur a examiné de nouveau un certain nombre de ses solutions qui n'étaient pas optiquement vides en 1905, et a constaté qu'un grand nombre d'entre elles l'étaient devenues : la solution d'un sel dans l'eau n'est donc pas terminée après la liquéfaction apparente, et il se peut que tous les groupes de molécules n'arrivent pas en même temps à leur état de division définitif ; c'est l'emploi des conductibilités électriques qui a permis à Spring de se rendre compte de ce fait, qui nous promet de fort intéressantes publications de la part du savant professeur de Liége.

Conductibilité métallique.

Parmi les recherches sur la résistance électrique des métaux, un certain nombre méritent d'être citées, soit pour leur précision et les progrès de la technique dont elles ont été l'origine, soit à cause des applications pratiques qui peuvent en résulter : L. Hackspill a mesuré avec grand soin la résistance des métaux alcalins, qu'il trouve inférieure aux valeurs antérieurement admises, par suite de l'homogénéité et de la pureté plus grandes des métaux sur lesquels il a opéré [4] ; — en étudiant la résistance électrique du zinc pur à diverses températures, C. Benedicks a retrouvé [5], par le point singulier qu'elle pré-

[1] Z. phys. Chem., 75, p. 305. — Cf. TAMMANN, Z. Elektroch.. 16, p. 592, et J. PERRIN, J. Chim. phys., t. 8, p. 287. — E. COHEN et ses collaborateurs ont également étudié (Z. phys. Ch., 75, p. 219) la variation de la *solubilité* de NaCl et de la mannite dans l'eau entre 1 et 1500 atm. : celle-ci passe de 35,9 et 37.4 °/₀ pour NaCl et de 20,7 à 21,6 pour la mannite.

[2] Arch. des Sc. phys., Genève, 4me série, t. 29, p. 145 ; Bull. Acad. Belgique, p. 11, 1910.

[3] *La lumière comme détective de la constitution des corps ;* Congrès de Chimie de Liège, 1905, t. I, p. 229.

[4] Comptes rendus, t. 151, p. 305.

[5] Metallurgie, 7, p. 531, 1910.

Digitized by Google

sente à 330°, la modification allotropique de ce métal signalée dès 1890 par H. Le Châtelier; l'existence d'un second point vers 170° permet d'admettre l'existence de trois variétés de ce métal, α, β, γ; — W. Geibel a repris l'étude des alliages de platine et des métaux de la mine du platine, importante non seulement au point de vue pyrométrique, mais encore en raison de leur emploi dans les appareils électriques par suite de leur conductibilité relativement faible [1]; — enfin, Kurnakow et ses collaborateurs ont montré que l'emploi de la conductibilité électrique, appliquée au système Ag-Cu, est d'une sensibilité supérieure aux courbes de refroidissement pour caractériser l'existence de solutions solides de faible concentration [2].

La conductibilité électrique des alliages liquides facilement fusibles a fait l'objet d'un important travail de K. Bornemann et P. Müller [3], intéressant en raison de l'importance croissante des alliages préparés électriquement, des indications que l'on peut en tirer au point de vue de la constitution des alliages, et aussi des documents qu'il apporte à l'étude expérimentale de la conductibilité métallique.

Nous avons déjà mentionné, au début de notre Revue, l'intéressante note de A. Lafay [4], qui a étudié, après Lisell, Lussana et Brigmann, la variation de la résistance électrique des métaux sous l'influence des hautes pressions (jusqu'à 4500 atmosphères), ce qui permettra sans doute de faire usage des résistances métalliques pour la mesure des hautes pressions, à condition d'opérer sur des corps à température constante ou sur des conducteurs n'ayant pas de coefficient de température. — Nous signalerons à ce propos le mémoire de W. Broniewski sur les propriétés thermoélectriques des alliages [5], où l'on trouvera, à côté d'un historique assez étendu et d'une bonne bibliographie, les résultats obtenus par l'auteur lui-même, qui a apporté une sérieuse contribution personnelle à cette question d'une importance théorique et technique considérable.

[1] Z. anorg. Chem., 69, p. 38.

[2] Z. anorg. Chem., 68, p. 123. — Cf. A. Aten, Z. phys. Chem., 73, p. 878. L'essai de dureté (par la méthode de Brinell) donne des résultats semblables.

[3] Metallurgie, 7, p. 396, 730, 755.

[4] Ann. Chim. phys., 8me série, t. 19, p. 289.

[5] Revue de Métallurgie, 7, p. 341.

Digitized by Google

II. Electrochimie.

Divers auteurs se sont occupés des propriétés électrochimiques des métaux : W.-J. Müller a publié une étude sur les propriétés anodiques du Thallium [1], — R. Schildbach est arrivé à plusieurs résultats importants pour l'électrochimie du Cobalt, au sujet duquel P. Bruylants a fait quelques remarques intéressantes [2]; — signalons aussi une revue générale des recherches de Th.-W. Richards et de ses collaborateurs sur le *potentiel* de différents métaux et amalgames [3], dont de nouvelles mesures ont été effectuées par G.-N. Lewis et C. von Ende, etc.— F. Laporte et P. de la Gorce ont fait, au Laboratoire central d'électricité de Paris, une nouvelle détermination de l'équivalent électrochimique de l'argent, dont la connaissance exacte a une importance considérable, puisque c'est par un dépôt d'argent qu'est défini l'Ampère international [4]; le résultat obtenu (1. 11829) concorde à 1 : 10000 près avec celui de la Reichanstalt de Berlin, et ne diffère que de 1 : 50000 du nombre obtenu par le National Physical Laboratory de Londres. — Mentionnons, enfin, les travaux de Cohen et de ses collaborateurs sur l'élément au Cadmium et l'élément Clarke, qui peut, sans inconvénient, être employé pour des mesures précises entre 20° et 38° centigrades [5].

Les applications toujours plus nombreuses des méthodes de l'Electrochimie à la Chimie générale nous obligent à être particulièrement bref sur ce chapitre : — la préparation électrochimique des métaux a fait l'objet de plusieurs travaux de valeur : G. von Hevesy a obtenu électrolytiquement le Rubidium, dont Hackspill avait donné une fort élégante préparation chimique il y a quelques années [6]. Quant aux métaux industriels, les nouveaux procédés brevetés ou décrits dans les revues se comptent par dizaines : nous mentionnerons seulement quelques tentatives nouvelles pour obtenir le zinc par voie électrique, au sujet desquelles V. Engelhardt et M. Muth ont publié quelques

[1] Z. phys. Chem., 69, p. 640.
[2] Z. Elektroch., 16, p. 967; — Bull. Soc. Chim. Belgique, t. 24, p. 367, 1910.
[3] Z. phys. Chem.. 72, p. 129 et 165.
[4] Comptes rendus, 150, p. 278.
[5] Z. phys. Chem., 72, p. 39, — et 75, p. 437.
[6] Z. anorg. Chem., 67, p. 242.

Digitized by Google

considérations intéressantes [1] ainsi que les résultats d'essais, déjà brevetés, de Ferchland (D. R. P. 206 329) et d'essais analogues; F. Thomas a fait connaître également un certain nombre d'expériences sur l'obtention directe du zinc métallique à partir de la Blende [2]. — Rappelons enfin, que le problème de l'extraction directe du fer de ses minerais, par voie électrique, dont on connaît les premières réalisations industrielles, a fait l'objet, cette année, de plusieurs études ou communications, telles que celles de E.-R. Taylor et de G. Arnou [3].

Parmi les phénomènes d'oxydation ou de réduction, toujours fort nombreux (et auxquels se rattachent en somme les travaux que nous venons de mentionner), nous citerons, — en dehors des recherches sur la fixation de l'azote dont il sera question plus loin [4], — l'étude de Brand et Ramsbottom sur la transformation des manganates en permanganates [5], — plusieurs publications sur la question de la *rouille* du fer [6], — l'étude très approfondie de F. Fœrster et V. Herold sur l'accumulateur Fer-Nickel peroxydé [7], — et un certain nombre d'oxydations ou de réductions organiques [8], en particulier celles de F. Fichter (oxydation des sulfures aromatiques) [9], — de E. Müller (réduction de l'acétophénone et de la benzophénone) [10], — etc.

L'électrolyse des sels haloïdes alcalins a préoccupé plusieurs chercheurs : c'est ainsi que F. Fœrster et J. Yamasaki ont étudié l'électrolyse des bromures alcalins dont on connaît l'importance technique [11]. On se rendra compte, d'ailleurs, de l'étendue de ce sujet en parcourant l'étude générale que lui a consacré E. Müller, étude qui est en même temps une revue fort bien documentée de la question pendant la période 1908-1909 [12].

[1] Metallurgie, 7, p. 1.
[2] Ibid., 7, p. 706.
[3] Iron. Trade Rev., Janvier 1910; — Revue de Métallurgie, 7, p. 1190.
[4] Voir p. 446.
[5] Journ. prakt. Chem., II, 82, p. 336.
[6] Fœrster, Z. Elektroch., 16, p. 980; — G. Bresch, Rev. de Métallurgie, 7, p. 433; — V. Andström, Z. anorg. Ch., 69, p. 10; — H. Desch, Iron Age, 85, p. 895; Lambert et Thomson, J. Chem. Soc., 97, p. 2426.
[7] Z. Elektroch., 16, p. 461.
[8] K. Elbs vient de publier une intéressante revue sur cette question (années 1907-1909) dans la Z. Elektroch., 16, p. 135 et 303.
[9] Berichte, t. 43, p. 3422.
[10] Z. Elektroch., 16, p. 236.
[11] Ibid., p. 321.
[12] Ibid., p. 1005.

Digitized by Google

Avant de terminer cet exposé rapide et forcément très incomplet, nous tenons à signaler le travail très remarquable de M. Le Blanc et F. Kerschbaum sur la conductibilité du verre[1]. On sait que Buff a montré, dès 1854, que le courant qui traverse le verre est d'abord relativement important pour devenir ensuite très rapidement nul en pratique; mais il ne peut être question d'un phénomène de polarisation, comme l'a prouvé Warburg en 1884, au cours de ses recherches sur l'électrolyse du verre « *solide* », car en employant un voltage beaucoup plus considérable que dans l'expérience primitive, il constata la même diminution. Warburg en conclut que le verre était le siège d'un phénomène d'électrolyse avec formation d'une couche de silice, mauvaise conductrice, à l'anode, et il constata, en effet, la présence de sodium dans le mercure de la cathode, et aussi la non-formation de la couche résistance à l'anode en y plaçant de l'amalgame de sodium qui empêche l'appauvrissement du verre en ce métal. — En employant un appareil très ingénieux dont on lira la description avec intérêt dans le mémoire original, MM. Le Blanc et Kerschbaum ont pu doser le sodium déposé dans la cathode de mercure, par une méthode microvolumétrique très satisfaisante; de plus, en chauffant dans le vide, à 1000°, la petite plaque de verre soumise à l'électrolyse, ils ont pu recueillir un volume de gaz qu'ils ont considéré comme de l'oxygène pur et qui est à peu près équivalent à la quantité de sodium obtenu à la cathode. — On conviendra que ces recherches peuvent être considérées comme une des plus intéressantes applications des méthodes actuelles de la microchimie.

III. Mécanique chimique.

Plusieurs mémoires, d'un réel intérêt général, ont permis, cette année, de préciser un peu davantage la notion d'*affinité chimique*. W. Nernst a réuni pour le *Journal de chimie physique* l'ensemble de ses recherches sur « l'affinité » à partir des données thermiques[2] et c'est également dans ce recueil qu'a paru la traduction française du travail de Washburn sur un système simple de Chimie thermodyna-

[1] Z. phys. Chem., 72, p. 468. — Voir à ce propos l'étude de Koenigsberger et Delter, Monatshefte, 31, 512. et Z. Elektroch., 16, p. 878.

[2] J. Chim. phys., 8, p. 228, 1910.

Digitized by Google

mique fondé sur une modification du principe de Carnot, qui montre une fois de plus la fertilité de la méthode dite *cyclique*[1].

Parmi les recherches expérimentales, toujours très nombreuses, qui se rattachent à la « Mécanique chimique », il en est plusieurs dont l'importance est considérable, soit par leurs résultats pratiques immédiats, soit, au contraire, par ceux qu'ils permettront sans doute de réaliser; il nous suffira, pour montrer leur variété, de citer les récents travaux de Guillet, C.-E. Guye, Boudouard, sur la matière métallique, qui permettront d'en faire l'emploi d'une manière beaucoup plus sûre encore qu'à l'heure actuelle[2], et l'ensemble des recherches entreprises dans plusieurs laboratoires sur le mécanisme des processus organiques, recherches qui montrent nettement les tendances actuelles de la chimie physique et seront certainement grosses de conséquences[3].

Vitesses de réaction.

La technique mise en œuvre dans ces recherches est, comme l'on sait, fort variée et dépend, naturellement, des propriétés initiales et finales du système étudié, dont la variation permet de mesurer la vitesse de la réaction considérée. Il importe toutefois de remarquer que, dans tous les cas où cela est possible, on tend à remplacer les méthodes de contrôle chimique (en l'espèce l'analyse ordinaire) par des méthodes physico-chimiques beaucoup plus rapides et souvent plus précises, dont l'usage se répand rapidement dans les laboratoires de chimie générale; c'est ainsi que W. J. Müller a employé les conductibilités électriques dans ses recherches sur la transformation de quelques bases oxoniennes[4], tandis que C. Tubandt et ses collaborateurs ont employé le polarimètre dans leur étude complémentaire de l'inversion de la menthone[5], qui constitue un exemple intéressant d'une réaction réversible du premier ordre dont les deux réactions

[1] E.-W. Washburn, J. Chim. phys., 8, p. 358; — Z. phys. Chem., 74, p. 385; — J. am. Chem. Soc., 32, p. 467; — Cf. *Théorie des solutions idéales*, J. Chim. phys., 8, p. 568.

[2] Voir plus loin, p. 454.

[3] p. 452.

[4] Berichte, 43, p. 2609.

[5] Lieb. Ann., 377, p. 284. — Parmi les applications les plus originales des méthodes physico-chimiques à ce problème, nous signalerons l'application, par P. Bruylants, des diagrammes de fusibilité à l'étude des vitesses d'isomérisation; les résultats en seront prochainement publiés.

Digitized by Google

réciproques peuvent être étudiées avec la même facilité; elle nous amène, de plus, à dire quelques mots de l'influence du milieu sur la vitesse d'une réaction, car la présence de l'eau dans l'alcool employé exerce une grande influence sur la marche du phénomène[1].

Un fait analogue a été signalé par A. Lapworth et J.-R. Partington[2] dans leur travail sur le pouvoir estérifiant ou saponifiant — ou *efficacité (y)* — d'une solution diluée d'acide chlorhydrique dans l'alcool humide: si x représente la quantité d'eau contenue dans l'alcool, l'*efficacité* prend la forme hyperbolique:

$$y = \frac{kc}{b + x}$$

S. Bugarszky a étudié l'influence de différents milieux (CS_2, CCl_4, C_6H_5Br) sur la vitesse de réaction du système[3]:

$$2 \,.\, C_2H_5OH + 2\,Br_2 = CH_3CO_2C_2H_5 + 4\,HBr\ .$$

O. Dimroth s'est occupé de la cinétique de quelques transpositions moléculaires[4]; Kremann a repris l'étude de la dynamique de la réaction de l'éthylalcool sur l'acide sulfurique et l'a complétée par l'examen de la vitesse de décomposition de l'éthylsulfate de Baryum en solution acide ou alcaline[5]; enfin, F.-P. Dewey a fait connaître quelques expériences intéressantes sur la solubilité de l'or dans l'acide nitrique[6], et l'on doit à H.-G. Byers et M. Darrih plusieurs essais relatifs à l'action du champ magnétique sur le fer passif, dont les auteurs s'occupent encore à l'heure actuelle[7].

Il y aurait à citer un nombre considérable de travaux spéciaux sur l'étude des vitesses d'hydratation et de l'hydrolyse en général; nous mentionnerons seulement l'étude de A.-A. Noyes et de ses collaborateurs[8] sur l'hydrolyse de l'acétate d'Ammonium à diverses tempéra-

[1] Rappelons à ce propos que la dessiccation de l'alcool peut être réalisée par le calcium.

[2] J. Chem. Soc., 97, p. 19. — Cf. N. Schilow et Pudopkin, Z. Elektroch., 16, p. 125.

[3] Z. phys. Chem., 71, p. 705.

[4] Lieb. Ann., 373, p. 336; ibid., t. 377, p. 127.

[5] Monatshefte, 31, p. 165, 211, 245, 671.

[6] J. Am. Chem. Soc., 32, p. 318.

[7] Z. phys. Chem., 70, p. 34. — Signalons à ce propos les expériences de Kohn-Abrest sur l'action du mercure et des solutions mercurielles sur l'aluminium (C. r., 1910, passim et Bull. Soc. Chim., 4, t. 7, p. 283).

[8] J. Am. Chem. Soc., 32, p. 159; — Z. phys. Chem., 73, p. 1.

Digitized by Google

tures, les recherches de Rivett et Sidgwick sur la vitesse d'hydratation des anhydrides acétique et succinique[1], celles de W.-C. Bray sur l'hydrolyse de l'Iode et du Brome[2] et enfin celles de R. Naumann sur l'action de la potasse aqueuse et de l'eau sur le cyanogène[3].

Nous ne pouvons terminer cet exposé très sommaire sans mentionner l'intéressante étude de F.-E. Reid sur l'estérification des deux systèmes[4] :

$$C_6H_5COOH + C_2H_5SH\,, \qquad C_6H_5COSH + C_2H_5OH\,.$$

un certain nombre de données importantes, dues à H. Goldschmidt et H. Larsen, sur la réduction des dérivés nitrés par H_2S[5], l'étude de Bodenstein et Karo sur la combustion lente du soufre dans l'oxygène[6], sans oublier le travail de Golblum et Stoffella, paru dans ce journal, sur quelques réactions périodiques à propos desquelles nous rappellerons les remarques intéressantes de A.-J. Lotke sur ce genre de phénomènes[7].

L'action accélératrice des catalyseurs a fait l'objet de plusieurs travaux intéressants : Bredig et Sommer ont publié une belle étude sur les *ferments inorganiques*[8] ; P. Sabatier et A. Mailhe ont réuni une fort importante série de recherches sur l'action catalysatrice des oxydes métalliques, agissant comme déshydratants ou déshydrogénants[9] ; K. Fajans a montré que certaines bases, comme la nicotine, dissoutes dans un milieu non dissociant, accélèrent le départ d'acide carbonique dans les acides campho- et bromo-campho-carbonique[10] : La base restant inaltérée est considérée par l'auteur comme un catalyseur. Mais le résultat le plus important de ce travail est que les deux antipodes optiques de ces acides ne se comportent pas de la même manière dans cette décomposition : la différence atteint

[1] J. Chem. Soc., 97, p. 732 et 1677.
[2] J. amer. Chem. Soc., 32, p. 932.
[3] Z. Elektroch., 16, p. 772.
[4] Amer. Chem. Journ., 43, p. 489.
[5] Z. phys. Chem., 71, p. 437.
[6] Ibid., t. 75, p. 80.
[7] J. Ch. ph., t. 8, p. 135 ; — A.-J. Lotke, Journ. phys. Chem., 14, p. 271.
[8] Z. phys. Ch., 70, p. 34. — Signalons à ce propos les expériences de Kohn-Abrest sur l'action du mercure et des solutions mercurielles sur l'aluminium (C. r., 1910, passim et Bull. Soc. Chim., 4, t. 7, p. 283).
[9] Ann. Chim. phys., t. 20, p. 289, 1910. — Ces auteurs ont pu préparer par cette méthode un certain nombre de gaz purs : éthylène, propène, etc.
[10] Z. phys. Chem., 73, p. 25.

Digitized by Google

50 % dans certains cas et permet, par suite, d'assimiler une fois de plus les processus de la fermentation avec la catalyse. Signalons, à ce propos, une note extrêmement intéressante de A. Bach sur le principe actif des *oxydases,* qui ne peut être fondé, comme le supposait Bertrand, sur la présence du fer ou du manganèse dans ces substances[1]; mentionnons également une note de F.-A. Mac Dermott sur la préparation du noir de platine, qui prend une certaine importance par suite de l'étude croissante des phénomènes de catalyse et de ceux qui en dérivent[2].

Equilibres chimiques.

C'est dans ce paragraphe que doit être classée la plus grande partie des recherches de *Mécanique chimique,* car la plupart des problèmes de chimie générale ou technique se ramènent à des questions d'équilibres; aussi ne citerons-nous que ceux dont les conséquences présentent une réelle importance au point de vue de la théorie ou des applications. A ce dernier point de vue, les nouvelles recherches de Rhead et Wheeler sur l'équilibre :

$$2\,CO \rightleftharpoons CO_2 + C.$$

déjà étudié par divers auteurs, en particulier par Boudouard, présentent un grand intérêt pour la théorie du haut-fourneau[3] dont les conditions de marche ont été notablement améliorées et régularisées grâce à des perfectionnements d'ordre physico-chimique très remarquables : on connaît les résultats qu'a donné, dans la fabrication de la fonte, l'emploi de l'air sec, proposé en 1904 par J. Gayley[4]. Or, en discutant les raisons chimiques probables de l'économie de combustible obtenue (20 %, environ), M. Le Chatelier avait montré, dès cette époque, que l'économie provenant de la vaporisation seule de l'eau ne dépassait pas 3 %, et qu'il fallait attribuer une grande partie du résultat constaté à l'absence de formation d'équilibres sulfhydriques, tout le soufre passant alors dans le laitier[5]. F. Wüst vient de re-

[1] Arch. Sciences phys. et nat., Genève, 4me s., t. 30, p. 152; — Berichte, 34, p. 364 et 366.

[2] J. am. Chem. Soc., 32, p. 336.

[3] Journ. Chem. Soc., 97, p. 2178.

[4] Iron and Steel Institute, Meeting d'octobre 1904. — Engineering, p. 661, 1904. — Revue de Métallurgie, I, p. 658, 1904.

[5] Rev. de Métallurgie, I, p. 653, 1904.

Digitized by Google

prendre le problème dans tous ses détails et conclut de son étude que le séchage du vent contribue en outre à réduire (comme son chauffage) la zone oxydante au voisinage des tuyères -- ce qui influence favorablement sur les conditions de marche de l'appareil[1]. On sait que c'est à un résultat du même genre que conduit l'emploi d'*Air Linde* chauffé, auquel G. Claude a récemment consacré une très belle étude dans la *Revue de Métallurgie*[2].

En appliquant les formules classiques de la *Mécanique chimique*, H. Le Chatelier a pu expliquer d'une manière très satisfaisante l'origine de la quantité d'Hydrogène souvent considérable contenue dans les gaz de haut-fourneau[3]. Ce gaz ne provient pas seulement de la décomposition de la vapeur d'eau contenue dans l'air de soufflage par le charbon incandescent, ou encore du coke employé dont la distillation n'est jamais complète — comme l'ont admis Wysor et Brown[4] — mais aussi de l'eau introduite dans le minerai ou le coke, qui se dégage au milieu des gaz chauds et réagit sur CO pour donner H_2 et CO_2 déjà à 200°, température minima de sortie des gaz de haut-fourneau.

Parmi les problèmes techniques récents, d'ordre purement physico-chimique, il en est peu qui ont eu une fortune aussi rapide que la *fixation de l'azote;* les nouvelles recherches de Haber et d'autres chimistes contribueront certainement à fixer divers points de ce grave problème, dont Haber vient de publier une importante étude générale[5]. Ce même auteur et ses élèves ont examiné les variations du rendement du gaz NO — base de la fabrication[6] — en employant successivement l'arc à haute tension à diverses pressions[7], les décharges à haute fréquence, l'arc continu refroidi, l'arc sous pression (qui diminue le rendement). Signalons également un intéressant travail de M. Holwech sur l'emploi d'une anode froide[8] et deux séries

[1] Metallurgie, 7, p. 403, 1910.

[2] Rev. de Métallurgie, 7, p. 368, 1910.

[3] Ibid., p. 645. — Rappelons à ce propos les recherches de A. Gautier sur l'action de H et de H_2O sur CO au rouge, effectuées en vue d'en appliquer les résultats à l'étude des phénomènes volcaniques (C. r., 150, p. 1564).

[4] Metall. and Chem. Engineering, 8, p. 392, 1910.

[5] Cette étude, en collaboration avec Kœnig, s'occupe des progrès de la fixation de l'azote pendant la période 1907-1909 (Z. Elektroch., 16, p. 11).

[6] Z. Elektroch., 16, p. 789, 796, 803, 810, 814.

[7] Haber a pu obtenir dans certains cas un rendement de 8 % NO.

[8] Z. Elektroch., 16, p. 369.

Digitized by Google

de recherches dont la portée industrielle ne paraît pas très grande sous leur forme actuelle, mais dont l'intérêt chimique n'est pas négligeable : la première, exécutée par A. Wolokitin [1], a trait à la formation d'oxydes d'azote dans la combustion de l'hydrogène [2] ; la seconde, due à Haber et Coates [3], se rapporte à leur formation dans la combustion de l'oxyde de carbone dans l'air ; cette production est très minime si l'on opère à la pression ordinaire, avec de l'air ordinaire ou de l'air *Linde* (contenant 50 °/₀ d'oxygène), même chauffés avant la combustion. Mais en comprimant les gaz au-dessus de 5 atmosphères, les auteurs ont pu obtenir jusqu'à 5 molécules d'acide nitrique pour 100 molécules d'acide carbonique sans chauffage de l'air Linde ; le chauffage préalable a porté le rendement à 6 °/₀. L'air ordinaire non chauffé donne un rendement très faible dans les mêmes conditions ; ce dernier atteint environ 3 °/₀ avec chauffage préalable.

Nous ne pouvons nous étendre davantage sur les diverses études publiées cette année et dont l'intérêt technique est immédiat ; nous mentionnerons seulement, pour terminer, l'étude de M. Hirschkind sur le système $MgCl_2 + O_2$ qui est à la basé d'un intéressant procédé d'obtention du Chlore [4] et le travail de M. Gröppel sur la transformation des Silicates d'Aluminium en Alumine, en vue d'en extraire le métal [5]. L'abondance de ces silicates à la surface du globe a conduit les chercheurs à essayer d'en faire usage comme minerai d'aluminium ; mais, malgré les nombreux essais effectués et les procédés brevetés dans ce but, la question est loin d'être épuisée tant au point de vue strictement chimique qu'à celui des applications économiques et industrielles.

Nous ne pouvons insister ici sur les nombreux travaux qui se rapportent aux équilibres de sels en solution ; nous rappellerons seulement qu'on doit à leur étude la connaissance d'un certain nombre de systèmes tri- et quadri-variants particulièrement simples [6] auxquels

[1] Z. Elektroch., 16, p. 814.

[2] On sait que c'est là une cause d'erreurs de l'eudiométrie. — Les résultats de l'auteur feraient supposer que la constante d'équilibre de Nernst est trop élevée.

[3] Z. phys. Chem., 69, p. 387.

[4] Z. anorg. Chem., 67, p. 113.

[5] Metallurgie, 7, p. 59.

[6] Cf. Notre revue de l'année dernière, J. Chim. phys., 7, p. 430, 1910. — Signalons également à ce propos les recherches de Mc Phail Smith sur le système formé par une solution aqueuse et un amalgame (J. am. Chem. Soc., 32, p. 502).

Digitized by Google

on pourra joindre désormais les recherches récentes sur les systèmes suivants :

NO_3NH_4, NO_3Ag, H_2O	(Schreinemakers et de Baat).
$LiSO_4$, Am_2SO_4, $FeSO_4$, H_2O	(Schreinemakers).
H_2SO_4, Am_2SO_4, H_2O	(van Dorp).
KOH, PO_4H_3, H_2O	(d'Ams et Schreiner).
amylalcool, éthylalcool, H_2O	(Fontein).
» méthylalcool, H_2O	»
» NaCl, H_2O	»
» éthylalcool, NaCl, H_2O	»
éthylalcool, éther, H_2SO_4, H_2O	(Kremann).

A cette étude se rattachent naturellement celle des hydrates de sels[1], de bases ou d'acides, celle des sels doubles et, par suite, les recherches sur les sels complexes; parmi les travaux qui s'y rapportent, nous mentionnerons ceux de Rezsö Balló et de Faucon sur les systèmes *acide gras-eau*, qui ne donnent aucune combinaison[2], l'étude de D. Balareff sur les acides phosphoriques[3], celle de F.-F. Rupert sur les hydrates du gaz ammoniac, déjà étudiés en 1909 par ce même auteur[4], sans oublier l'intéressant exposé de la constitution de l'eau elle-même, fait par divers savants (Walden, Guye, Nernst, etc.) à la dernière réunion de la Faraday Society[5]. — Parmi les recherches sur les sels doubles, nous ne rappellerons que celles de Nanty sur l'équilibre entre le bicarbonate de potassium et le carbonate $MgCO_3$, $3H_2O$, qui forment un sel double $MgCO_3$, $KHCO_3$, $4H_2O$, décomposé par l'eau lorsque celle-ci ne contient pas $KHCO_3$ en solution suffisamment concentrée; le système étant bivariant, la concentration de la solut[illegible] est fixée pour une température donnée, sous la pression atmosp[illegible] que et c'est bien ce qu'a observé Nanty après Büchner[6] — [illegible] qu'Engel avait cru pouvoir conclure de ses recherches, *de trop*

[1] Rappelons ici le travail, déjà mentionné (p. [illegible] et de se[illegible] rateurs sur le point de transformation de $ZnSO_4$ [illegible]sse de [illegible] environ entre 1 et 1500 atmosphères. (Z. phys. C[illegible]

[2] Z. phys. Chem., 72, p. 439; — Ann. de Chi[illegible] — Voir à ce propos l'étude des systèmes *ac. ben*[illegible] diés par O. Flascher et I.-G. Rankin (Monatsheft[illegible]

[3] Z. anorg. Chem., t. 67, p. 234; — t. 68, p. [illegible]

[4] J. am. Chem. Soc., 32, p. 748.

[5] Trans. Faraday Soc., 6, p. 71 et ss., 1910. —

[6] Nanty, C. r., t. 151, p. 1352; — Büchner, [illegible]

Digitized by Google

durée, que les limites de combinaison et de décomposition étaient distinctes[1]. — Quant aux travaux sur les sels complexes, il nous suffira de rappeler les recherches de Werner qui en forment un magnifique chapitre. Malgré les critiques que certains auteurs ont cru devoir faire aux conceptions de ce savant, elles n'en restent pas moins un merveilleux moyen d'investigation ainsi que le montrent encore les travaux publiés cette année, soit par Werner lui-même[2], soit par d'autres chimistes comme P. Pfeiffer, etc.

Parmi les travaux de revision ou de contrôle, toujours fort nombreux, plusieurs mériteraient d'être cités : nous rappellerons, en particulier, les recherches de F.-E.-C. Scheffer sur un certain nombre d'équilibres hétérogènes[3], qu'il faut rapprocher d'un travail analogue de E. Briner, paru dans ce recueil dès 1906, — la nouvelle étude de J. Johnston sur la dissociation de $CaCO_3$[4], les expériences de Bodenstein et Katayama sur les équilibres[5]

$$SO_4H_2 \rightleftharpoons SO_3 + H_2O$$
$$2\,NO_2 \rightleftharpoons 2\,NO + O_2$$

que ces auteurs ont pu étudier aisément grâce à l'emploi d'un manomètre en silice dont la sensibilité peut être sensiblement augmentée en réalisant une méthode de zéro (en compensant la pression intérieure par une pression égale s'exerçant à l'extérieur du manomètre siliceux). Enfin, A. Smith et A.-W.-C. Menzies d'une part, G. Stark et M. Bodenstein de l'autre, ont fait connaître les résultats de leurs travaux sur la dissociation de la vapeur de calomel et de la vapeur d'iode[6], deux questions qui furent autrefois l'objet de bien des discussions et de nombreuses controverses.

Cette année encore, le groupe le plus étudié parmi les systèmes bivariants formés de deux composants indépendants et partagés en deux phases — l'une solide, l'autre liquide — a été celui des systèmes binaires métalliques ; on s'en rendra compte par le tableau suivant qui, d'ailleurs, n'a pas la prétention d'être complet :

[1] Ann. Chim. phys., 6me s., t. 7, p. 260, 1886.
[2] Lieb. Ann., 375, p. 1 ; — Berichte, 43, p. 2286.
[3] Z. phys. Chem., 71, p. 214 et 671.
[4] J. am. Chem. Soc., 32, p. 938.
[5] Z. phys. Chem., 69, p. 26. — Bodenstein et Suzuki ont également étudié la dissociation du sulfate ferrique (Z. Elektroch., 16, p. 912).
[6] Am. Chem. Journ., 32, p. 1541 ; — Z. Elektroch., 16, p. 961.

Digitized by Google

Li-Na	(Masing et Tammann)	Fe-Cu	(Métallurg., 7, p. 191)
Li-K	»	Ni-C	(Friedrich et Leroux)
Li-Sn	»	Ni-S	(Bornemann)
Li-Cd	»	Fe-FeS	(Friedrich)
Li-Mg	»	Al_2O_3-SiO_2	(Shepherd et Rankin)
Ag-Cd	(Bruni et Quercigh)	Al_2O_3-MgO	»
Ag-Na	(Quercigh)	Al_2O_3-CaO	»
Au-CO	(Wahl)	Fe_2O_3-CaO	(Kohlmeyer et Hilpert)
Cd-Bi	(W.-E. Barlow)	NaOH-KOH	(von Hevesy)
Cd-Pb	»	KOH-RbOH	»
Bi-Pb	»	RbOH-NaOH	»
Te-Cd	(Kobayashi)	Chlorures alcalins	(S. Zemczugny et F. Rambach)
Te-Sn	»	métasilicates, métachlorates divers	(van Klooster)
Fe-Ni	(Ruer et Schüz)		

L'étude de ces systèmes a conduit parfois à des résultats intéressants; nous croyons utile d'en rappeler quelques-uns.

Bien que K. Friedrich et A. Leroux[1] aient, dans leurs recherches sur le système Ni-C, opéré sur un métal contenant 0,5 °/₀ de fer, leurs résultats méritent d'être retenus en raison du manque presque absolu de documents sur la question; l'eutectoïde Nickel-Carbure[2] correspond à une teneur en carbone de 2,5 °/₀.

Le système Fe-Ni, étudié par R. Ruer et E. Schüz[3], présente une courbe de fusibilité continue avec concavité tournée vers le haut du diagramme; par des mesures de perméabilité magnétique, qui confirment les résultats d'Osmond, les auteurs ont, en outre, déterminé la perte de magnétisme des différents alliages, maxima pour 70 °/₀ nickel environ ($Fe\ Ni^2$); la courbe de conductibilité n'a, au contraire, donné aucun point singulier pour cette concentration. — Rappelons enfin que le système Ag-Na ne donne pas de combinaison et que ces deux métaux se dissolvent en toute proportion, tandis que le Lithium est très peu soluble dans le sodium et le potassium, ainsi que l'ont montré les recherches de Masing et Tammann[4]. Quant au diagramme Fe-C, son importance et les difficultés que présente son étude sont toujours l'origine de nombreuses discussions et controverses; nous nous bor-

[1] Metallurgie, 7, p. 10, 1910. — L'étude a été poussée jusqu'à 4 °/₀ C.
La formule du carbure reste à déterminer.
Metallurgie, 7, p. 415, 1910.
[4] Z. anorg. Chem., 67, p. 183; — 68, p. 801.

Digitized by Google

nerons à mentionner, à propos de ce système, l'élégante méthode de Wüst pour le dosage du carbone total dans les alliages de fer[1].

En terminant l'examen des travaux qui se rapportent aux alliages binaires, il importe de mentionner l'intéressante étude de E. Rengade sur la forme théorique des courbes de refroidissement des systèmes binaires[2], dont une vérification très satisfaisante est donnée par les courbes expérimentales obtenues par ce même auteur dans l'étude du système Cs-O — dont nous avons signalé l'intérêt dans notre dernière Revue — et enregistrées photographiquement[3]. On rapprochera de cette étude celle de Bornemann sur quelques propriétés générales des diagrammes binaires[4] et l'on nous permettra de citer à ce propos la Revue d'ensemble, publiée par cet auteur, sur tous les systèmes métalliques actuellement étudiés, et qui constitue une source d'informations fort commode à consulter[5].

L'étude systématique des alliages ternaires, encore très négligée il y a peu d'années malgré son intérêt pratique, en raison des difficultés qui l'accompagnent et du nombre considérable de mesures qu'elle exige, a fait l'objet de plusieurs recherches importantes. Nous citerons en particulier — à côté de deux études générales, très intéressantes, dues à Portevin et E. Jänecke[6] — les systèmes suivants :

Fe . Ni . Cu	(Vogel)	Cu . Sb . Bi	(Parravano et Viviani)
Fe . C . S	(Liesching)	Cd . Bi . Pb	(W.-E. Barlow)
Fe . C . Sb	(Goreus et Ellinger)	Mg . Zn . Cd	(Bruni, Sandonini et Quercigh)
Fe . C . Sn	»	Pb . Cd . Hg	(Jänecke)

Il est à peine besoin de rappeler que la plupart des résultats obtenus dans ces recherches ont pu être interprétés et contrôlés d'une façon particulièrement commode et sûre grâce à l'emploi du microscope. L'application de l'examen microchimique des produits métallurgiques à la détermination de leur *constitution* et de leur *composition* a fait, en outre, l'objet de plusieurs travaux intéressants : Th. Arnemann a montré la possibilité d'en faire usage pour la recherche

[1] Metallurgie, 7, p. 321.
[2] J. Chim. phys., 8, p. 42 ; — Revue de Métall., 7, p. 89.
[3] J. Chim. phys., 7, p. 427, 1910 ; — Rev. de Métall., 6, p. 934, 1909.
[4] Metallurgie, 7, p. 740, 1910.
[5] Ibid., p. 88, 103, 572, 608.
[6] Revue de Métall., 7, 1149, 1910 ; — Metallurgie, 7, p. 510, 1910. — (Cf. Z. phys. Chem., 67, p. 641, 1909).

Digitized by Google

des impuretés du zinc[1] et M. Matweieff[2] a publié une importante étude métallographique des scories du fer et de l'acier, dans le but d'établir une méthode permettant de distinguer au microscope les substances qui peuvent s'y rencontrer. M. Matweieff a d'abord préparé synthétiquement les principaux composés du fer et du manganèse (oxydes, silicates, sulfures) et a cherché les réactifs d'attaque permettant de caractériser chacun d'eux; puis, il a appliqué les résultats obtenus aux scories réelles (fers puddlés), ce qui lui a permis d'en caractériser les divers constituants; il s'est proposé, récemment, d'appliquer la même méthode à l'étude des scories de l'acier Thomas (phosphates de Ca, Mg, Mn, Fe; ferrite de Ca), et il y a tout lieu de croire qu'il résoudra ce nouveau problème comme le premier, malgré les difficultés qui se sont présentées au cours de ses recherches.

Nous avons déjà insisté (p. 442) sur le développement considérable de la Chimie physique organique : l'*influence du milieu* sur la vitesse de réaction et, par suite, sur le *rendement* au bout d'un temps *t*, en est un exemple; mais celui qui mérite, cette année, d'attirer particulièrement l'attention des chimistes est l'application des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du mécanisme des réactions dites de substitution (Guye, Wroczynski et Tsakalotos)[3]. Grâce à ces méthodes, ainsi que l'a montré Guye dans sa belle étude[4], la formation des produits intermédiaires d'addition — de stabilité nécessairement limitée puisqu'ils se décomposent très facilement dans les conditions mêmes où ils se forment — peut être mise en évidence d'une façon certaine dans un grand nombre de cas; on en trouvera des exemples très remarquables dans les recherches que nous venons de rappeler ainsi que dans le travail de Schmidlin et Lang[5] qui contient plusieurs diagrammes intéressants. Rappelons, à ce propos, l'heureuse tentative de Baud et Gay relative à l'expression analytique des courbes de fusibilité[6] ainsi que les recherches de G. Baume et F.-L.

[1] Ibid., 7, p. 201, 1910.

[2] Revue de Métallurgie, 7, p. 446 et 848, 1910. — Voir à ce propos les essais de F. Robin sur quelques recherches qualitatives effectuées au cours d'un essai métallographique, en lumière oblique (Rev. de Métall., 7, p. 903) et la note de A. Portevin et P. Gartner sur le même sujet. (Ibid., p. 921).

[3] J. Chim. phys., 8, p. 119, 189, 340.

[4] Loc. cit., p. 119.

[5] Berichte, 43, p. 2806. — Cf. R. Kremann, Sitz. Akad. Wiss., Wien, 119 II A, p. 519, 1910.

[6] C. r., t. 150, p. 1687.

Digitized by Google

Perrot sur les courbes de fusibilité des mélanges gazeux, au cours desquelles ces auteurs ont pu mettre en évidence la formation d'un composé $CH_3OH + NH_3$, premier stade de la formation des amines[1].

L'étude des courbes de fusibilité peut être, dans certains cas, complétée d'une manière simple par un examen microscopique (Faucon, Mlle F. Isaac), dont les indications peuvent parfois définir la dissociation de la combinaison formée (Baume et Wroczynski)[2]; rappelons enfin que leur connaissance peut être d'un réel intérêt thérapeutique en raison de l'importance que présente l'emploi de médicaments liquides[3] correspondant à une teneur donnée en corps actif.

Signalons, en terminant cette brève énumération, le travail de Kremann sur la théorie de la formation de l'éthylène[4], celui de C. Harries sur l'action de l'ozone sur un certain nombre de substances organiques[5] et une nouvelle étude de Mac Intosh sur les propriétés *basiques* de l'oxygène dans la méthylpyrone. Cet auteur a obtenu, en particulier, les combinaisons :

$$C_7H_8O_2, 4\,HBr \qquad C_7H_8O_2, 4\,HI$$

qu'il importe de rapprocher du composé $(CH_3)_2O$, 4HCl signalé par G. Baume en 1909 et dont l'intérêt n'est pas négligeable pour la théorie de l'oxonium, plus complexe qu'on ne l'avait tout d'abord supposé.

Transformations allotropiques. — Faux équilibres.

Parmi les études relatives aux métalloïdes, nous ne citerons que les derniers résultats obtenus par P. Jolibois au cours de ses intéressantes recherches sur la nouvelle variété de phosphore qu'il a définie et désignée sous le nom de *Phosphore pyromorphique;* en traçant les courbes de tensions de vapeur des différentes variétés de phosphore et en extrapolant ces dernières, il a retrouvé, à quelques degrés près, le

[1] C. r., 151, p. 528. — Signalons à ce propos les essais de cryoscopie aux basses températures de Beckmann et Waentig (Z. anorg. Chem., 66, p. 17) et l'application des courbes de refroidissement à la cryoscopie par M. Moulin (J. Chim. phys., 8, p. 321).

[2] *Essais inédits.*

[3] Cf. l'étude du système camphre-phénol par Wood et Scott, J. Chem. Soc., 97, p. 1573.

[4] Monatshefte, 31, p. 211.

[5] Lieb. Ann., 374, p. 288.

Digitized by Google

point de fusion du phosphore rouge ordinaire et prévu l'existence d'un nouveau point triple de cet élément dont il a montré ensuite l'existence par l'étude des courbes de réchauffement du phosphore ordinaire[1].

On connaît les discussions nombreuses sur la structure cristalline du fer aux différentes températures ; c'est ainsi que de nouvelles expériences de MM. Rosenhain et Humphrey, poursuivies actuellement par leurs auteurs, remettent en question l'existence du fer β[2]. Un exemple montrera d'ailleurs combien les expériences et surtout leur interprétation sont délicates dans ce domaine : A. Kroll considère que l'existence des 3 variétés α, β, γ du fer est démontrée par les changements de structure que présente un échantillon d'acier extra-doux, poli, puis chauffé et refroidi dans un courant d'hydrogène, car on constate sur la surface du métal, après refroidissement, l'existence de trois réseaux cellulaires que l'auteur attribue aux trois états du métal. Or, comme les changements de structure se produisent aussi bien à l'échauffement qu au refroidissement, il semblerait que les résultats observés puissent être interprétés d'une manière plus satisfaisante en admettant seulement l'existence de deux variétés du métal (α et γ) ; la question est encore plus complexe en réalité, car Stead et Charpy ont montré que le réseau cellulaire présente un accroissement considérable vers 650°, température inférieure à tous les points de transformation[3].

Nous ne pouvons, à ce propos, passer sous silence les essais très remarquables de C.-E. Guye et de ses collaborateurs sur le frottement intérieur des métaux à diverses températures, dont l'importance est considérable, tant au point de vue strictement physico-chimique qu'au point de vue des applications industrielles[4] ; ces recherches sont, en effet, à la base de l'étude de la résistance des métaux aux efforts alternatifs, au sujet desquels A. Guillet a donné récemment le principe d'une nouvelle méthode d'essais, fondée sur l'emploi du mouvement vibratoire, facile à enregistrer[5]. On sait qu'un métal, soumis à un

[1] C. r., t. 151, p. 382. — Cf. Thèse, Paris, 1910, et Cohen et Olie, Z. phys. Ch., 71, p. 1.

[2] Proc. Roy. Soc., 83, p. 200.

[3] Iron and Steel Instit., Meeting de mai 1910. — Cf. Le Chatelier, Rev. de Métall., 7 *bis*, p. 658.

[4] Arch. des Sc. phys. et nat., Genève, 4me période, années 1908, 1909, 1910, passim.

[5] Rev. de Métall., 6, p. 885, 1909.

Digitized by Google

effort de traction qui lui communique une déformation même élastique, puis abandonné à lui-même, ne revient pas rigoureusement à son état initial : cette propriété définit la *viscosité* du métal. Mais on conçoit qu'en répétant ces déformations, les effets résiduels puissent se totaliser et conduire à une altération plus ou moins grande de la matière métallique pouvant aller jusqu'à la rupture des pièces travaillant aux efforts alternatifs[1]. Les belles recherches de C.-E. Guye et de ses collaborateurs se trouvent en outre intimement liées avec les variations de cette propriété des métaux en fonction de la température ; ces auteurs ont montré que, dans tous les cas, le frottement intérieur diminue sensiblement quand la température décroît, d'où une propriété intéressante des métaux pour les petites valeurs de l'échelle thermométrique ; mais, tandis que pour l'argent, l'aluminium, etc., le phénomène est parfaitement régulier, pour d'autres métaux, au contraire, la courbe après avoir décrû en même temps que T, passe par un minimum, augmente ensuite, puis, après avoir passé par un maximum, diminue de nouveau et reprend une allure normale ; le cas d'un fil d'acier étudié par C.-E. Guye est tout à fait frappant à ce point de vue. Un troisième cas est fourni par les métaux qui, après avoir décrû, présentent de nouveau un accroissement de frottement aux basses températures (Au, Mg) ; mais il semble, ainsi que l'a fait remarquer M. Guye, qu'au-dessous de —200° on doive observer une diminution finale, quel que soit le métal considéré.

L'allure même des courbes obtenues par M. Guye conduit à supposer que la résistance des métaux aux efforts alternatifs doit diminuer très rapidement avec la température ; H. Le Chatelier a rappelé à ce sujet la rupture des pièces chauffées par la vapeur dans les machines motrices, qui n'est pas due à une diminution de la ténacité puisque, d'après les expériences de A. Le Chatelier, l'acier est dans ce cas plus résistant qu'à la température ordinaire. Quant au maximum observé dans la courbe du fil d'acier, il correspondrait à la *fragilité au bleu* qui se produit, en réalité, à des températures plus élevées mais sous des efforts beaucoup plus considérables, ce qui n'a rien d'étonnant puisque les points de transformation sont fonction de la pression sous laquelle on les observe[2].

O. Boudouard s'est occupé du même problème à un point de vue

[1] Le Chatelier, ibid., p. 1156.

[2] Cf. la transformation de $ZnSO_4$, 7 H_2O (Cohen, Inouye, et Euwen, Z. phys. Chem., 75, p. 1).

Digitized by Google

plus pratique[1]; les résultats qu'il a obtenus, sans être concluants, présentent néanmoins plusieurs points d'un grand intérêt; en effet, tous les échantillons soumis aux efforts vibratoires se sont rompus bien qu'ils aient travaillé au-dessous de leur limite élastique et certains d'entre eux ont présenté une augmentation très remarquable de cette dernière après avoir ainsi travaillé aux efforts alternatifs. Ce résultat est à rapprocher de celui qu'ont fait connaître récemment O. Faust et G. Tammann[2] à la suite d'une étude assez étendue sur l'élévation de la limite élastique des métaux sous l'influence de tractions ou de compressions successives dépassant légèrement la limite d'élasticité du métal (*« trempe » mécanique)*; cet écrouissage peut atteindre des valeurs considérables mais disparaît par le recuit, ainsi que l'a déjà montré, il y a une quinzaine d'années, L. Hartmann dans un travail classique dont les recherches de Faust et Tammann constituent une intéressante vérification[3]. Il semble que la grosseur du grain joue un certain rôle dans ce phénomène, car Faust et Tammann ont constaté que ceux-ci diminuent par écrouissage jusqu'à atteindre $^1/_{15}$ de leur valeur initiale; on sait d'ailleurs qu'un métal refroidi brusquement après sa coulée présente un grain plus petit et une limite élastique plus élevée que lorsqu'il a été soumis à un refroidissement moins rapide[4]. Une pression hydrostatique ne donne lieu à aucun phénomène semblable.

On sait que le *recuit* des métaux, dont le but est de faire disparaître les effets de l'écrouissage, peut parfois se produire spontanément; tel est le cas de l'étain ou du zinc qui reprend, après quelques heures, sa malléabilité primitive. Or, E. Cohen a montré que presque tous les métaux écrouis peuvent recristalliser ainsi, dès la température ordinaire, quand ils sont mis en contact avec des cristaux du

[1] C. r., t. 150, p. 696; — t. 152, p. 45.

[2] Z. phys. Chem., 75, p. 108. — Cf. Ewing et Rosenhain, Trans. Roy. Soc., A, 193, 353, 1900.

[3] Signalons néanmoins une divergence dans l'observation et l'interprétation des « *lignes de déformation* » bien connues sous le nom de *phénomène de Hartmann* (Commun. du Congrès internat. des méthodes d'essai des matériaux, Paris, 1900, t. I). — Cf. Ch.-Ed. Guillaume, Arch. Sc. phys. nat., 4me pér., t. 9, p. 133, 1900.

[4] Il s'agit bien entendu d'un métal ne donnant lieu à aucun phénomène de *trempe chimique*. — Cf. A. Joisten, Metallurgie, 7, p. 456 et Rev. de Métall., 7, p. 1096 (Grosseur du grain du fer en fonction du traitement et de la température).

Digitized by Google

même métal recuit et, parfois même sans que ce contact soit nécessaire[1] ; mais tandis que dans le recuit ordinaire la cristallisation se produit dans toute la masse du métal d'une manière uniforme, elle se localise, dans ce cas, autour des centres de cristallisation spontanée ou provoquée par le contact d'un cristal. Le métal se désagrège alors et se rompt par suite des tensions qui résultent du voisinage de parties transformées et de parties écrouies[2] ; ce phénomène, très facile à observer avec l'étain et que Cohen a appelé *maladie de l'écrouissage*, n'a d'ailleurs aucun rapport avec la transformation de ce métal en *étain gris*, également étudiée par cet auteur[3].

Il nous suffira de mentionner, en terminant, les remarques de L. Grenet, très importantes au point de vue des applications, sur la trempe des bronzes[4], — l'importante étude thermomagnétique des ferro-nickels, due à F. Hegg[5] — et les recherches de N. Belaïew, C. Benediks et W. Guertler[6] sur la structure des météorites et leur reproduction, pour laquelle les conditions les plus favorables semblent être :

1° la durée du chauffage à température aussi élevée que possible ;

2° un refroidissement extrêmement lent à partir de ces températures.

C'est en tenant compte de ces deux facteurs que Belaïew a pu reproduire la structure de Widmannstätten dans l'acide au carbone et que Benediks a réalisé la synthèse de la *plessite* des fers météoriques.

Signalons enfin l'étude de G. Tammann sur les quatre variétés de Glace[7] et les recherches de G. von Hevesy[8] sur les courbes de refroidissement des hydroxydes alcalins NaOH, KOH, RbOH, CsOH, dont l'examen conduit à admettre l'existence de deux variétés allotropiques de chacun de ces composés[9].

[1] Voir en particulier : Rev. de Métall., 7, p. 240.

[2] Ainsi que l'a fait remarquer H. Le Chatelier (ibid., p. 190), ce phénomène présente une réelle importance pour l'emploi de certains métaux et alliages (Cf. G. Charpy, C. r., t. 116, p. 1131, 1893).

[3] Rev. de Métall., 7, p. 253.

[4] C. r., t. 151, p. 870.

[5] Arch. de Sc. phys. et nat., Genève, t. 29, p. 592 ; — t. 30, p. 15.

[6] Revue de Métall., 7, p. 510 et 1084 ; — Z. phys. Chem., 74, p. 428.

[7] Z. phys. Chem., 72, p. 609.

[8] Ibid., 73, p. 667.

[9] Rappelons à ce propos l'étude de Holleman sur HgI_2 (Kon. Ak. Amsterdam, 12, p. 763, 1910).

Digitized by Google

Il nous reste à dire quelques mots de deux séries de recherches fort intéressantes sur quelques faux équilibres de gaz ou systèmes gazeux : la première, due à Briner et Wroczynski qui ont poursuivi leurs belles études sur les réactions chimiques dans les gaz comprimés, a permis à ces auteurs de constater nettement la décomposition de l'oxyde de carbone en CO_2 et carbone (ou sous-oxyde) à 600 atmosphères et 320° et de scinder en ses éléments le cyanogène à 220° et 300 atmosphères[1] ; la seconde a conduit F. Haber et R. Lerossignol, à la suite de considérations analogues, à réaliser la synthèse de l'ammoniac à partir de ses éléments, à 550° et sous une pression de 200 atmosphères, en employant divers catalyseurs tels que l'osmium, etc.[2]. L'importance industrielle de ce procédé — déjà exploité par la Badische Anilin-u. Soda-Fabrik — et la nouveauté de sa forme n'échapperont certainement à personne.

IV. Thermochimie.

On sait combien est importante la connaissance des chaleurs spécifiques, à toutes les températures, pour appliquer au calcul des chaleurs de réaction les principes de la thermodynamique ; elle prend un nouvel intérêt aux basses températures, puisqu'elle permet de se rendre compte de l'entropie des divers individus chimiques. Il résulte des belles recherches de Nernst et de ses collaborateurs, poussées jusqu'à la température d'ébullition de l'air, que la chaleur spécifique des corps aux basses températures diminue en même temps que la température et semble tendre vers *zéro;* bien plus, elle devient indépendante de leur état de combinaison ou de cristallisation[3]. Les exemples du bétol et de l'iodure d'argent sont si frappants que nous croyons utile de les reproduire ici :

	+ 44°	— 38°	— 136°
Bétol cristallin . .	0.2831	0.2163	0.1415
Bétol amorphe . .	0.3553	0.2495	0.1445
Différence . .	0.0722	0.0332	0.0030

[1] C. r., t. 150, p. 1314 ; t. 151, p. 314. — Cf. C. r., t. 148, p. 1518, t. 149, p. 1372.

[2] Z. Elektroch., 16, p. 244 ; — Metall. and Chem. Eng., III, p. 308.

[3] Ber. der Akad. der Wissensch., Berlin, 3 mars 1910 (p. 247). — Soc. franç. de physique, 1910, I, p. 19 ; — Journ. Chim. phys., 8, p. 228.

Digitized by Google

	+ 22°	− 75°	− 190°
Argent	6 05	5.78	4.51
Iode	6.65	6.05	5.30
Total . . .	12.70	11.83	9.81
Iodure d'argent .	13 52	11.29	9.52
Différence .	0.82	0.54	0.29

Les chaleurs de réaction varient donc de moins en moins à mesure qu'on les considère à des températures plus basses, ce qui permet d'accorder une grande confiance aux extrapolations vers le zéro absolu. Cette remarque a son importance pour l'application de la nouvelle formule de Nernst permettant de calculer les points de transformation réversibles en se fondant uniquement sur la connaissance des chaleurs de réaction.

Les progrès de la technique expérimentale ont d'ailleurs permis d'explorer d'une manière beaucoup plus approfondie que précédemment la question des chaleurs spécifiques aux basses températures; nous signalerons en particulier les recherches de Estreicher et Staniewski sur la chaleur spécifique du chlore liquide[1], les essais de H. Schimpff sur un certain nombre de métaux et d'alliages[2], ceux de Th.-W. Richards et F.-G. Jackson sur la chaleur spécifique de 25 éléments[3] et surtout la belle étude de A. Magnus et A. Lindemann sur les variations de la chaleur spécifique des corps solides en fonction de la température[4], qui donne à la fois un sens précis à la loi de Dulong et Petit et des indications très intéressantes sur la valeur des théories d'Einstein.

La connaissance des chaleurs spécifiques aux températures élevées présente un intérêt considérable, non seulement pour le calcul des températures de combustion, d'une si grande importance industrielle, mais encore pour l'établissement du bilan thermique d'un

[1] Bull. Acad. Cracovie, 1910 A, p. 349. — Voir également sur la chaleur de vaporisation de quelques gaz liquéfiés, Estreicher et Schnerr, ibid., p. 345.

[2] Z. phys. Chem., 71, p. 257.

[3] Z. phys. Chem., 70, p. 414.

[4] Z. Elektroch., 16, p. 269. — Signalons également à ce propos la belle étude de Magnus sur le calcul des forces électromotrices à partir des mesures thermiques (ibid., p. 273).

Digitized by Google

four déterminé. A ce point de vue, il importe de mentionner le beau travail de W. Schmidt sur la chaleur spécifique et la chaleur de solidification de la fonte liquide[1], dont Grüner a publié d'intéressantes mesures dès 1875; en employant la méthode du calorimètre à glace, Schmidt a pu déterminer ces grandeurs avec une précision remarquable, variant de $^1/_{1000}$ à $^1/_{100}$ selon les cas. Signalons également les recherches intéressantes de M. Pier sur la détermination de chaleurs spécifiques et d'équilibres de gaz par des essais d'explosion[2]; grâce à l'usage d'un manomètre spécial[3], cet auteur a pu déterminer notamment la chaleur spécifique à volume constant de l'oxygène entre 0° et 2100°.

Les tables thermochimiques se sont enrichies, cette année encore, d'un certain nombre de données intéressantes; nous citerons, en particulier, le beau travail de W. Nernst sur la chaleur de formation de l'ammoniac[4] dont ce savant a également étudié la chaleur spécifique et l'équilibre à diverses températures, les recherches de Stegmüller[5] sur la formation de l'acide iodhydrique et celles de Forcrand[6] sur l'oxyde de césium Cs_2O_4. — L. Weiss et ses collaborateurs ont repris l'étude chimique complète du Zirconium, du Tungstène et du Titane, dont ils ont déterminé un certain nombre de constantes thermochimiques (chaleur spécifique, chaleur de combustion, etc.)[7] — et L. Baraduc-Müller a publié, à propos de la chaleur de formation du siliciure de carbone, une importante étude historique et expérimentale sur l'action de SiC sur les oxydes métalliques[8]; beaucoup de résultats indiqués par cet auteur (variétés de Si stables à haute température, application de la dilatation des alliages à la détermination de la trempe, etc. — sans compter un certain nombre de problèmes de la chimie des siliciures) peuvent constituer le point de départ d'un grand nombre de recherches systématiques qui ne sont pas sans intérêt. — Signalons enfin les belles recherches de Th.-W. Richards et

[1] Metallurgie, 7, p. 164. — Il n'existait avant ce travail aucune donnée précise sur la chaleur spécifique de la fonte liquide.
[2] Z. Elektroch., 16, p. 897, 1910.
[3] Ibid., 15, p. 546, 1909.
[4] Ibid., 16, p. 96.
[5] Ibid., 16, p. 85.
[6] C. r., 150, p. 1399.
[7] Z. Anorg. Chem., t. 65, p. 248, 279, 345.
[8] Rev. de Métall., 7, p. 657.

Digitized by Google

L.-L. Burgess[1] sur la chaleur de dissolution des métaux dans les acides, dont la connaissance exacte constitue, en somme, une série de données thermochimiques fondamentales, à laquelle la compétence des auteurs donne une valeur particulière.

Peu de recherches ont été publiées sur les relations qui peuvent exister entre la constitution des corps et leur chaleur de combustion ; nous citerons seulement les essais de K. Auwers et W.-A. Roth sur les terpènes[2] et la détermination, faite par Th.-W. Richards et R.-H. Jesse Jr[3], des chaleurs de combustion des octanes et des xylènes; malgré la précision des mesures, les auteurs ont été obligés de conclure à l'impossibilité d'une interprétation théorique de leurs résultats, en raison de la petitesse des écarts obtenus pour les divers isomères.

Il nous reste, en terminant, à dire quelques mots de recherches, d'ordre plutôt technique, mais dont les conséquences intéressent les chimistes à plus d'un titre : H.-L. Higgins et A. Johnson ont publié une très remarquable contribution à l'étude de l'*Analyse élémentaire* en employant la bombe calorimétrique[4] ; B. Hopkinson s'est occupé de la forme du rayonnement dans une explosion gazeuse[5] ; W. Louguinine a décrit un nouvel appareil permettant de mesurer avec précision la chaleur spécifique des corps solides et liquides, à des températures aussi rapprochées que possible, de manière à en déduire les chaleurs latentes de fusion[6] ; enfin J. Duclaux a publié une note fort intéressante sur les mélanges réfrigérants liquides et sur l'importance des résultats que peut donner, dans ce cas, l'emploi d'échangeurs de température[7].

V. Photochimie.

Spectroscopie. — Phosphorescence.

Comme les années précédentes, les études spectroscopiques et les modifications qu'y peuvent apporter les variations de pression ou de

[1] Journ. Amer. Chem. Soc., 32, p. 1176.
[2] Lieb. Ann., 378, p. 289. — Cf. Lemoult, J. Chim. phys., 2, p. 201, 1904.
[3] Journ. Amer. Chem. Soc., 32. p. 268.
[4] Ibid., p. 547.
[5] Proc. Roy. Soc., 84 A, 155.
[6] Arch. des Sc. phys. et nat., Genève, 4me s., t. 29, p. 29.
[7] C. r., t. 151, p. 715.

Digitized by Google

température, ont fait l'objet de plusieurs travaux importants (G. A. Hemsalech, C. de Watteville, Baly, Tuck, Marsden, Fabry et Buisson, de Grammont, Eder et Valenta, etc.); il en est même qui, par leurs conséquences probables, présentent un intérêt de tout premier ordre: tels sont en particulier les premiers essais spectroscopiques de Mme Curie et de M. A. Debierne sur le bel échantillon de *polonium* (0 mg 1) que ces auteurs ont réussi à préparer[1], — car cette même étude, répétée au bout d'un temps assez court, permettra peut-être de connaître le produit final, inactif, de la dégradation du Radium.

Mentionnons également une intéressante note d'ordre plutôt historique, due à Sir Norman Lockyer, sur le spectre et l'âge des étoiles[2], plusieurs études de spectres d'absorption qui ont reçu diverses applications moléculaires (J.-J. Graham, H.-C. Jones, W.-N. Strong, etc.), les nouvelles recherches de H. Rubens et H. Hollnagal sur les radiations de grande longueur d'onde au moyen d'une méthode interférentielle qui a permis à ces auteurs d'explorer des régions encore inconnues du spectre infra-rouge[3], — et aussi une intéressante étude spectrophotométrique des éclats du ciel et du soleil, due à E. Bauer et M. Moulin[4], qui a permis à ces auteurs de retrouver, au moyen de l'équation de Lord Rayleigh[5], des valeurs de la *Constante d'Avogadro* N qui sont de l'ordre de grandeur de celles qu'ont publiées Rutherford et Perrin[6].

On connaît les beaux travaux de G. Urbain sur la phosphorescence cathodique[7], qui ont conduit ce savant à la découverte de la *Loi de l'Optimum*. L. Brüninghaus a essayé, à la suite d'une série de recherches très importantes[8], de donner une interprétation physique de cette loi en supposant que l'intensité de la lumière rayonnée est fonction de deux facteurs agissant en sens opposé (concentration du *phosphorogène*, absorption de la lumière rayonnée par ce dernier) et a pu effectuer une vérification expérimentale assez satisfaisante de

[1] C. R., 150, p. 386.
[2] Proc. Roy. Soc., 84 A, p. 426, 1910.
[3] Verh. der deutsch. phys. Gesellsch., 12, p. 83 et 172, 1910.
[4] Le Radium, 7, p. 372.
[5] Collected Papers, I, 8, p. 87 et 94.
[6] Journ. Chim. phys., 8, p. 57, 1910.
[7] Cf. ibid., p. 436.
[8] Ann. Chim. phys., 8e S., t. 20, p. 519, et t. 21, p. 210, 1910; cf. C. R., 1909, passim.

Digitized by Google

cette hypothèse. Les phénomènes sont totalement différents, au moins en apparence, dans le cas des sels d'uranyle, récemment étudiés aux basses températures par H. et J. Becquerel et Kamerlingh Onnes[1] : tandis que la lumière provient, en général, de la présence d'une quantité (faible[2]) de phosphorogène diluée dans le support, la phosphorescence est due ici, non à des corps étrangers, mais à l'Uranium lui-même, — ce qui semble en contradiction avec la loi de l'Optimum[3]. Mais il ne faut pas oublier que l'Uranium est radioactif et que le phénomène peut trouver une explication, au moins qualitative, dans ce fait, — car l'atome peut, pendant la perte d'une particule α ou β, être particulièrement apte à subir l'influence photo-électrique.

On doit à Stark la découverte de la fluorescence ultra-violette du benzène et de ses dérivés, à la température ordinaire; H. Ley et K. von Engelhardt ont récemment montré que cette propriété appartient à la plupart des dérivés du benzène, et en ont étudié les variations avec la constitution chimique; ils ont constaté en outre qu'il existait, conformément à leurs prévisions[4], une relation entre la *fluorescence* et l'*absorption* sélective. — J. de Kowalski s'est demandé ce que devient cette fluorescence aux basses températures (jusqu'à 200° environ)[5], et les recherches qu'il a récemment entreprises à ce sujet l'ont amené à décrire le phénomène de la *phosphorescence progressive*, dont une caractéristique est de ne plus apparaître au-dessus d'une température déterminée pour chaque substance. Un certain nombre de spectres de phosphorescence progressive ont pu être mesurés par ce savant, en collaboration avec J. de Dzierzbicki; les résultats obtenus montrent que la *phosphorescence progressive* est une propriété qui dépend essentiellement de la constitution du corps étudié.

Nous mentionnerons enfin une étude de W.-D. Bancroft sur les réactions chimiques et la phosphorescence[6], et l'on nous permettra de rappeler, à ce propos, l'intéressante expérience de Rassenfosse sur

[1] Ann. Chim. phys., 8e S., t. 20, p. 145. Cf. Proc. Roy. Ac. Amsterdam, 12, p. 76, 1909.

[2] Par exemple 0,5 % MnO dans CaO.

[3] Il n'y a pas d'optimum dans ce cas. Les auteurs ont constaté de plus que ni l'éclat ni la durée de la phosphorescence ne sont modifiés aux basses températures (14° absolus).

[4] Z. phys. Chem., 74, p. 1, 1910.

[5] C. R., t. 151, p. 810. L'auteur a étudié des solutions alcooliques de diverses substances aromatiques.

[6] Z phys. Chem., 69, p. 15, 1910.

Digitized by Google

la conductibilité électrique des solutions fluorescentes, qui présente un maximum dans la lumière qu'elles absorbent[1].

Actions chimiques de la lumière.

Les *effets chimiques* proprement dits de la lumière comptent parmi les plus importants, en raison de leur rôle et de leur portée biologiques. Les progrès considérables de la technique expérimentale, au cours de ces dernières années, ont permis le développement très rapide de leur étude, qui s'est récemment enrichie de quelques nouveaux résultats fort intéressants, dus principalement à D. Berthelot et H. Gaudechon, Cœhn et Becker, Weigert, etc.

Les premiers essais de D. Berthelot et H. Gaudechon[2], dont on rapprochera les intéressantes recherches de A. Smits et A. Aten[3], ont eu pour but d'étudier l'action chimique des rayons ultra-violets sur un certain nombre de gaz ou de systèmes gazeux. Parmi les résultats les plus intéressants obtenus par ces auteurs, nous signalerons la polymérisation de C_2H_2, C_2H_4, C_2N_2, — l'oxydation par l'oxygène du cyanogène et de l'ammoniac à l'état d'azote, et surtout la synthèse photo-chimique de l'acide formique à partir de l'acétylène :

$$C_2H_2 + O_2 = H . CO_2H .$$

Ces recherches seront, sans doute, l'origine de nombreux travaux de cinétique photo-chimique fort intéressants. Il faut remarquer de plus que l'abaissement de la température de réaction et le pouvoir de condensation et de polymérisation que présente la lumière sont du plus haut intérêt pour la chimie des végétaux.

A. Cœhn a poursuivi, en collaboration avec H. Becker, ses beaux travaux sur les équilibres photochimiques; signalons en particulier ceux qu'il a publiés sur les systèmes[4] :

$$CO + Cl_2 , \quad 2H_2 + O_2 , \quad SO_2 \text{ et } 2SO_2 + O_2 ;$$

[1] Bull. Acad. Roy. de Belgique, 1909, p. 995. — Nous signalerons aussi l'intéressante étude de E. Bloch sur l'effet photoélectrique de Hertz : l'influence du polissage et du temps sur l'effet Herz rend extrêmement difficile une classification rigoureuse des métaux par ordre de pouvoir photoélectrique décroissant, — d'autant plus que l'on n'observe pas toujours une *fatigue*, mais souvent aussi le phénomène inverse (Zn, Cu polis grossièrement). (Le Radium, 7, p. 125).

[2] C. R., t. 150, p. 1169, 1327, 1517; t. 151, p. 395, 478, 1349. Cf. l'étude de A. Moser et N. Isgarischew sur *l'action chimique des décharges silencieuses* (Z. Elektroch., 16, p. 613).

[3] Sur quelques équilibres photo- et électrochimiques, Z. Elektroch., 16, p. 264.

[4] Berichte, 43, p. 130 et 880; Z. phys. Chem., t. 70, p. 88, 1910.

Digitized by Google

E. Van Aubel a confirmé la formation d'ozone dans l'action de la lumière ultra-violette sur l'oxygène [1]; P. Clausmann a montré que l'oxydation de l'oxyde de carbone par l'ozone présentait une accélération sensible à la lumière [2]; enfin Tian a étudié la cinétique de la décomposition photo-chimique de l'eau oxygénée [3].

Parmi les recherches effectuées cette année, sur l'action chimique de la lumière sur les substances organiques, il importe de signaler tout d'abord les travaux de E. Weigert sur le pâlissement des matières colorantes, dont il est à peine besoin de signaler l'importance au point de vue des applications [4], — les essais effectués de divers côtés sur l'action de la lumière ultra-violette sur les plantes à odeur, et les effets de ces rayons sur différentes substances organiques; rappelons en particulier que H. Bierry, V. Henri et A. Ranc ont montré que le *d*-fructose était décomposé en CO_2 et aldéhyde formique [5].

On connaît la part importante qu'ont prise Ciamician et Silber à l'étude des réactions photo-chimiques; on doit à ces savants auteurs d'avoir, cette année encore, fait connaître d'intéressants résultats dans ce domaine, parmi lesquels nous citerons la formation de l'isobutylglycol (à partir de $CH_3COCH_3 + CH_3OH$) et de la benzopinacone (à partir de $C_6H_5 . CO . C_6H_5 + C_6H_5 C_2H_5$) [6]. Ces mêmes auteurs avaient, il y a quelque temps, étudié la transformation des benzaldéhydes orthonitrées sous l'influence de la lumière solaire :

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CHO \end{cases} \longrightarrow C_6H_4 \begin{cases} NO \\ CO_2H \end{cases}$$

Cette réaction vient de faire l'objet d'un travail approfondi de E. Bamberger et F. Elger qui en ont étudié avec beaucoup de soin les différentes phases [7].

On sait que l'iodoforme s'altère à la lumière en présence de l'oxygène, alors que cette décomposition est nulle soit à l'obscurité, soit à la lumière en l'absence de ce gaz; J. Plotnikow, dans une étude très

[1] C. R., 150, p. 96; cf. Berthelot et Gaudechon, *loc. cit.*
[2] Bull. Soc. Chim. Paris, 4e S., t. 7, p. 827.
[3] C. R., t. 151, p. 1040.
[4] Berichte, 43, p. 164 et 951.
[5] C. R., 151, p. 316. Rappelons à ce propos les nombreux essais de stérilisation de H_2O par la lumière ultra-violette.
[6] Ciamician et Silber, *Lincei*, 1910, IV, 19 (1), p. 367 et 645.
[7] Lieb. Ann., 371, p. 319.

Digitized by Google

détaillée, a bien établi ces différents points et a montré, en outre, que le coefficient de température d'une réaction était, comme d'habitude, assez faible, et que sa vitesse variait proportionnellement à l'intensité lumineuse [1].

Nous ne pouvons poursuivre plus loin cette rapide énumération; il nous suffira de mentionner, en terminant, l'étude de N. Titlestad sur les chaînes photo-voltaïques au sulfate d'urane et d'uranyle [2], une importante monographie de W.-D. Bancroft sur la plaque photographique [3], et aussi, bien que le rapprochement ne soit pas absolument légitime, la belle étude de A. Pourcel sur l'analyse des produits sidirurgiques par l'étincelle, dont le principe peut, comme l'on sait, être à la base d'une intéressante méthode d'essais métallurgiques [4].

VI. Radiochimie.

Généralités.

Ainsi que nous l'avons remarqué dès le début de cette étude, la radiochimie est entrée dans une période de contrôle et d'épuration indispensable, grâce au concours de nombreux chimistes particulièrement aptes à faire usage, pour l'étude de ces problèmes délicats, des merveilleuses méthodes de mesures que l'on doit à la physique moderne. Malheureusement, beaucoup de résultats ne sont encore que provisoires, ce qui rend très difficiles un choix judicieux et un classement exact des travaux publiés.

A la base de tels essais doit se trouver naturellement un *Etalon radioactif* parfaitement défini : Rutherford en a, récemment encore, montré l'absolue nécessité [5]; mais il n'en faudrait pas conclure que les mesures effectuées jusqu'à ce jour ne présentent qu'une valeur minime, car il sera toujours possible d'en corriger le plus grand nombre par comparaison avec le nouvel étalon. — On nous permettra

[1] Z. phys. Chem., 75, p. 337 et 385. Signalons à ce propos une étude intéressante de A. Benrath sur différentes formes de réactions photochimiques (Z. phys. Chem., 74, p. 115).

[2] Ibid., 72, p. 257.

[3] J. phys. Chem., t. 14, p. 12, 97, 201, 620. Signalons également la publication de la fin de l'importante étude sur la *Solarisation*, due à ce même auteur.

[4] Revue de Métallurgie, 7, p. 133, 1910.

[5] Congrès de Radiologie, Bruxelles, 1910. Cf. Le Radium, VII, p. 222.

Digitized by Google

une remarque à ce propos : il est rare qu'un progrès de la technique (dont le résultat est d'accroître la précision d'une mesure ou d'une série de mesures) ait pour effet d'augmenter la complexité de l'appareillage ; il réside plutôt dans l'emploi judicieux de méthodes particulièrement simples. L'exemple que fournit la détermination physico-chimique des poids atomiques de haute précision est l'un des plus frappants, — et l'on peut y joindre celui que nous donne maintenant la radioactivité. Peu d'appareils nouveaux de mesures ont été, en effet, signalés cette année [1] ; ce sont au contraire les anciennes méthodes, reprises et simplifiées, qui ont souvent donné les résultats les plus intéressants : il nous suffira de mentionner les essais très remarquables effectués par plusieurs auteurs pour l'enregistrement des divers rayonnements (les rayons α en particulier) par l'emploi pur et simple de la plaque photographique [2], — ceux de B. D. Steele [3] sur la variation supposée de poids accompagnant la désintégration du Radium au moyen de la microbalance, dont la sensibilité ($2{,}5 \times 10^{-9}$ grammes) correspond à l'ordre de grandeur de cette variation, mesurée dans les conditions de telles recherches [4], — et surtout tous les travaux qui ont été effectués ou *repris* à partir d'éléments radioactifs *aussi bien définis que possible*. L'importance des premiers résultats obtenus (simplification de la série du radium, etc.) [5] permet de bien augurer du rôle de la chimie pure dans les progrès de la radioactivité : — rappelons à ce propos que B. Szilard a récemment développé d'intéressantes considérations qui sont à la base des *séparations* des éléments radioactifs [6].

Parmi les travaux de radiochimie que réunissent chaque année plusieurs périodiques, se trouvent toujours beaucoup d'études sur l'activité de l'atmosphère, des eaux, de différents minéraux, la teneur en hélium de ces derniers et l'évaluation de leur âge (Strutt), les relations possibles entre l'uranium et le radium par la richesse de divers minéraux en ces deux éléments (Soddy) : malgré l'intérêt de

[1] Nous signalerons le nouveau type de radiobalance de H.-L. Callendar (balance thermoélectrique pour la mesure absolue de la radiation, Chem. News, 102, p. 82).

[2] Voir plus loin, p. 469.

[3] Nature, 84, p. 428.

[4] Les premiers résultats obtenus ont été trop élevés (de l'ordre de 10^{-7} au lieu de 10^{-9}) ; mais l'appareil modifié permettra sans doute d'arriver à un résultat intéressant. Rappelons à ce propos le travail de L. Southerns (Proc. Roy. Soc., 84 A, p. 325) sur le rapport de la masse au poids d'une substance radioactive.

[5] Voir plus loin, p. 473.

[6] Le Radium, VII, p. 366.

Digitized by Google

certaines d'entre elles. nous ne mentionnerons que le travail de D.-O. Wood, où l'on trouvera la description d'une méthode permettant d'obtenir de l'hélium par chauffage des minéraux [1].

Aucun élément radioactif nouveau n'a été signalé dans les travaux publiés en 1910; mais plusieurs auteurs ont confirmé les expériences de Campbell et Wood, Mac Lennan, etc., sur la radioactivité du potassium et du rubidium, qui semblent posséder une activité faible, mais incontestable, dont l'origine ne serait pas due à une impureté radioactive. — J. Elster et H. Geitel, en étudiant la déperdition dans les mines de Stassfurt, avaient déjà constaté qu'elle était très faible dans les mines de sel gemme, et qu'elle s'élevait brusquement lorsqu'on atteint le filon de carnallite; ces auteurs ont repris récemment la même étude sur d'autres minerais (Harz) [2] et n'ont pu mettre en évidence la moindre variation de leur activité pendant toute la durée de leur traitement: les cristaux naturels et les sels commerciaux ont même activité et celle-ci ne semble pas diminuer avec le temps: aucune production d'Emanation n'a pu être constatée. — E. Henriot est arrivé à une conclusion analogue en montrant que l'activité de différents sels de potassium, d'origines aussi variées que possible, était sensiblement proportionnelle à leur teneur en ce métal [3] dont elle serait une propriété atomique. Mais tant que l'on n'aura pu caractériser les produits de transformation du potassium (actifs ou non), on ne pourra affirmer que le rayonnement n'est pas créé par un mécanisme différent de celui que nous admettons actuellement et qui permet difficilement de concilier l'instabilité et le faible poids atomique d'un élément : on peut d'ailleurs en concevoir plusieurs (intégration de l'atome, etc.), et la chimie des terres rares nous réserve peut-être plus d'une surprise à ce point de vue [4].

Rayonnement des corps radioactifs.

On doit à Rutherford une théorie très séduisante de la *scintillation* sous l'influence des rayons α et de sa décroissance avec le temps [5], dont

[1] Proc. Roy. Soc., 83 A, p. 70.

[2] Phys. Zeitsch., 11, p. 275.

[3] C. R., 150, p. 1750; Le Radium, 7, p. 38 et 169.

[4] On connaît la difficulté de ces recherches ou de recherches analogues; il suffira de rappeler les intéressants essais de L. Dunoyer (C. R., t. 150, p. 335) sur l'émission de charges électriques par le rubidium à la lumière et dans l'obscurité.

[5] Proc. Roy. Soc., 83 A, p. 561. C'est là un exemple de plus de la fertilité des conceptions moléculaires.

Digitized by Google

il a trouvé une confirmation au moins partielle dans les recherches de E. Marsden [1]. Il est à peine besoin de rappeler l'importance de ce phénomène pour la numération des particules α [2] dont W. Duane a récemment donné une méthode simple d'enregistrement photographique [3]; signalons à ce propos que S. Kinoshita a montré qu'il serait possible de compter les particules α en faisant usage d'une émulsion photographique assez épaisse à grains très fins [4].

Nous rappellerons également que E. Regener a repris, dans des conditions plus favorables qu'en 1908, ses recherches sur la numération des particules α fournies par une préparation de polonium (en employant des lames minces de blende ou de willémite homogènes au lieu d'écrans à structure grenue); le courant que les particules α produisent dans le vide a été déterminé en mesurant le temps qu'elles mettaient à charger, à un potentiel déterminé, une capacité connue. En admettant que la charge d'une particule α est le double de la charge élémentaire, Regener a trouvé pour cette dernière (valeur exacte à 3 % près) [5] :

$$e = 4{,}79 \,.\, 10^{-10} \text{ U . E . S .}$$

Ce résultat s'accorde bien avec celui qu'ont obtenu Rutherford et Geiger (4.65) dans la numération des particules α de Ra-C. [6].

On doit à H. Geiger plusieurs études intéressantes sur l'ionisation produite par une particule α issue du Radium-C en un point quelconque de son parcours [7]; cet auteur a montré qu'elle était proportionnelle à la quantité d'énergie perdue; celle-ci est elle-même inversement proportionnelle à la vitesse. Geiger a d'ailleurs effectué une étude quantitative de la dispersion des rayons α (fournis par Ra-C) à travers la matière métallique : le pouvoir d'arrêt d'un atome étant proportionnel à la racine carrée du poids atomique $\sqrt{A}$ (Bragg et Kleeman), des lames de même pouvoir d'arrêt doivent par suite contenir un nombre d'atomes inversement proportionnel à $\sqrt{A}$; le quotient K : $\sqrt{A}$ sera donc constant, en désignant par K le *coefficient*

[1] Ibid., p. 548.

[2] Cf. Geiger et Rutherford : nombre de particules α émises par seconde par Ur et Th (Phil. Mag., VI, 20, p. 691).

[3] Le Radium, 7, p. 196.

[4] Proc. Roy. Soc., 83 A, p. 432.

[5] Le Radium, VII, p. 8.

[6] Planck a trouvé, à partir des constantes du rayonnement : $e = 4{,}69 \times 10^{-10}$.

[7] Le Radium, 7, p. 136; Proc. Roy. Soc., 83 A, p. 493.

Digitized by Google

de dispersion [1]; voici les résultats trouvés par Geiger pour divers métaux :

	Au	Sn	Ag	Cu	Al
$\frac{K}{\sqrt{A}}$ =	0,150	0,138	0,144	0,138	0,115

Parmi les nombreux travaux consacrés à l'étude du rayonnement β, nous mentionnerons seulement l'étude de J.-A. Crowther sur la dispersion des rayons β homogènes et le nombre des électrons dans l'atome [2], et celle de Kleeman sur l'ionisation de divers gaz par les rayons β de l'actinium et de l'uranium [3]. — Quant aux rayons γ, leur nature n'est pas encore fixée : E. von Schweidler a publié récemment quelques remarques intéressantes sur les essais qui pourraient être tentés pour décider entre la théorie ondulatoire et la théorie corpusculaire des rayons γ [4]; on nous permettra de rappeler, à ce propos, l'important travail de F. et W.-M Soddy et A.-S. Russell sur l'homogénéité de ce rayonnement [5].

L'étude du *recul radioactif,* dont les résultats seront peut-être un jour d'une importance capitale [6], a fait l'objet de plusieurs travaux intéressants; Makower et Russ ont tenté avec succès d'approfondir l'étude du recul du radium-B à partir de Ra-A [7]; les résultats fournis par l'action du champ électrostatique et du champ électromagnétique ont confirmé l'ordre de grandeur du poids atomique de Ra-B qui porte, au moment du recul, une seule charge positive.

L. Wertenstein a mesuré le parcours sous diverses pressions des particules de radium-B projetées par Ra-A dans le phénomène de recul (2 mm. sous 45 mm. de pression, 0 mm. sous 1 atm. dans l'air); l'énergie de ces dernières doit être à l'énergie d'une particule α dans le rapport inverse des masses des deux projectiles, soit 1/50 environ. Or l'expérience prouve que leur pénétrabilité est 400 fois plus faible que celle des rayons α du Ra-A, ce qui peut s'expliquer par le fait

[1] C'est l'angle le plus probable de dispersion pour une épaisseur de la substance équivalente à 1 cm. d'air.

[2] Proc. Roy. Soc., 84 A, p. 226.

[3] Ibid., 83 A, p. 530.

[4] Phys. Zeitsch., 11, p. 225.

[5] Phil. Mag., VI, 19, p. 725, 1909.

[6] Journ. Chim. phys., VIII, p. 440, 1910.

[7] Phil. Mag., VI, 19, p. 100; Nature, 83, p. 460; Le Radium, VII, p. 93.

Digitized by Google

qu'un atome de Ra-B est certainement plus volumineux qu'un atome d'hélium et doit par suite subir sur le même trajet un nombre de chocs plus considérable [1].

Substances radioactives.

On a publié, cette année, fort peu de travaux sur l'uranium, le thorium et l'actinium; nous signalerons seulement quelques essais de séparation de l'uranium et de Ur-X, dus à G. von Sensel [2], les recherches de A.-J. Berry sur l'adsorption de Ur-X par $BaSO_4$ [3], les tentatives de F. Soddy pour évaluer la période de l'ionium [4]; — O. Hahn a pu, récemment, préparer en assez grande quantité du mésothorium (I et II) dont une partie semble plus active que le radium [5] et a procédé à l'étude d'un nouveau rayonnement β du thorium-X [6]; — enfin l'étude de l'actinium-B a conduit Mlle L. Blanquies à envisager l'existence possible de l'actinium-B', de période très courte, qui permettrait d'expliquer d'une manière simple la forme de la courbe de Bragg relative à l'activité induite de l'actinium [7].

[1] C. R., 150, p. 932; Le Radium, VII, p. 288; on trouvera dans ce dernier mémoire un intéressant procédé pour l'étude de la pénétrabilité à travers des lames métalliques infiniment minces (p. 291). Nous rappellerons ici l'intéressante étude de J. Frank (Deutsch. phys. Gesellsch., 11, p. 397, 1909) sur la mobilité des ions radioactifs qu'il a trouvée égale à celle des ions ordinaires; en opérant dans l'argon, il a obtenu pour les ions positifs des résultats très voisins de ceux que l'on peut calculer par la règle de Kaufmann et Lenard, tandis que les ions négatifs l'ont conduit à des nombres 100 fois trop forts qui ont ensuite diminué peu à peu. Or, lorsqu'on ajoute à l'argon 1,5 % d'oxygène, on trouve pour les ions négatifs des chiffres voisins des valeurs calculées; une addition ultérieure d'oxygène ne modifie plus ce nombre. L'auteur explique ces résultats en admettant : 1° que son appareil présentait une fuite permettant la rentrée de l'air; 2° que la mobilité exceptionnelle constatée peut être due à la situation chimique particulière de l'argon (l'hélium donnerait des indications fort intéressantes à ce point de vue).

Ces résultats, qui prouvent combien il est aisé de donner des interprétations erronées d'expériences délicates, sont à rapprocher de l'influence de petites traces d'eau dans l'air sur la vitesse des ions négatifs issus de rayons Röntgen (R. Tabor Lattey, Proc. Roy. Soc., 84 A, p. 173).

[2] Z. phys. Chem., 71, p. 563.

[3] Journ. Chem. Soc. London, 97, p. 196.

[4] Le Radium, VII, p. 295.

[5] Congrès de Radiologie, Bruxelles, 1910; cf. Marckwald, Ber., 43, p. 3420, et Chem. News, 103, p. 13, 1911.

[6] Phys. Zeitsch., 11, p. 493; rappelons également l'étude de l'absorption de Em—Th par le charbon dans diverses conditions (R. W. Boyle, Radium, 7, p. 200).

[7] C. R., 151, p. 57, et Le Radium, 7, p. 159. Cette hypothèse peut être consi-

Digitized by Google

La chimie du radium s'est, au contraire, enrichie de plusieurs travaux très importants : au premier rang figurent les essais effectués par Mme Curie et Debierne et par Ebler — et couronnés de succès — en vue d'isoler le radium métallique. Mme Curie et M. Debierne ont fait usage d'une méthode analogue à celle qu'a employée Guntz pour préparer le baryum (électrolyse d'une solution de $RaCl_2$ pur avec cathode de mercure); l'électrolyse a porté sur 0 gr. 106 de $RaCl_2$; l'amalgame obtenu a été séché puis distillé dans un courant d'hydrogène pur : le résidu, qui fond à 700°, semble constitué par du radium sensiblement pur. Ce métal est plus volatil que le baryum ; il s'altère et décompose l'eau en donnant un oxyde hydraté soluble[1]. E. Ebler est arrivé au même résultat en décomposant l'azoture de radium dans le vide à 180°-200°[2].

Parmi les autres recherches publiées sur le radium, nous rappellerons simplement la méthode très élégante de dosage de cet élément actif, étudiée par Mme Curie et fondée sur la mesure de l'Emanation dégagée[3], — l'étude d'un rayonnement β qui serait propre au radium (Kolowrat)[4] et une nouvelle évaluation de la demi-période par R.-W. Gray et W. Ramsay (1744 ans)[5].

L'émanation du radium donne lieu, chaque année, à une série de recherches toujours intéressantes ; sa densité a fait l'objet, récemment, d'une étude de W. Ramsay et R.-W. Gray qui ont fait usage d'une microbalance en silice (sensibilité $0,5 \times 10^{-6}$ mg.), permettant d'opérer sur 0 mg. 1 de substance[6]. Le poids moléculaire de l'émanation déduit, par ces savants, de leurs expériences est Em = 220 (écart extrême avec la moyenne 3,5 %). — Mme Curie a publié une bonne mesure de la constante de l'émanation[7] (3,85 jours): — Satterley a étudié l'absorption de ce gaz par le charbon de coco[8] ; — enfin, Ko-

dérée comme confirmée par les recherches de Geiger et Marsden (Phys. Zeitsch., 11, p. 7) qui ont mesuré la proportion des scintillations doubles obtenues avec différentes substances. Le nombre très élevé obtenu avec l'activité induite de l'actinium peut être attribué à l'existence d'un produit à vie courte dans l'activité induite de cet élément.

[1] C. R., t. 151, p. 523.
[2] Berichte, 43, p. 2613.
[3] Le Radium, 7, p. 65 ; on peut doser 10^{-9} grammes dans 50 cm³ de solution.
[4] C. R., 151, p. 525.
[5] Journ. Chem. Soc. London, 97, p. 185.
[6] C. R., 151, p. 126.
[7] Le Radium, 7, p. 33 ; cf. Debierne, ibid., 6, p. 257, 1909.
[8] Phil. Mag., VI, 20, 778 (1910).

Digitized by Google

lowrat a élucidé quelques anomalies constatées dans le dégagement de l'émanation des sels de radium tels que le sulfate récemment précipité, etc.[1].

L'étude de l'*Activité induite* a conduit, elle aussi, à plusieurs résultats intéressants : nous rappellerons seulement les tentatives faites par H. Herchfinkel pour concentrer le radioplomb (Ra-D)[2] et surtout le beau travail chimique de G.-N. Antonoff[3] sur le dépôt actif à évolution lente (Ra-D, E, F) qui reste sur une surface activée dans l'émanation, après destruction spontanée de Ra-A, B et C ; l'accroissement d'activité β du radium-D (qui n'émet aucun rayonnement par lui-même) se produit suivant une loi exponentielle simple, avec une période de 5 jours, *caractérisant un seul radium-E*, que l'on peut également séparer par voie chimique. L'ancienne classification :

$$\text{Ra-D, Ra-E}_1\text{, Ra-E}_2\text{, Ra-F}$$

doit, par suite, être remplacée par la suivante :

$$\text{Ra-D, Ra-E, Ra-F.}$$

Ce résultat prouve l'importance de l'effort chimique dans l'étude des phénomènes radioactifs.

Le polonium (Ra-F) est le dernier terme actif de la série du radium, qui se termine par un élément *inactif* et *inconnu*. C'est ce fait qui rend si importante la préparation, par Mme Curie et M. Debierne, d'une quantité appréciable ($0^{mg}1$) de polonium, car l'étude de son spectre au bout d'un temps assez court, en raison de la faible période de ce corps (140 jours), permettra peut-être de connaître le produit final des transformations du radium[4].

La production de l'hélium à partir du radium a, dès le début, attiré l'attention des chercheurs : cette année encore, deux bons travaux ont paru sur l'étude quantitative de ce phénomène ; leurs résul-

[1] Le Radium, 7, p. 157 et 266.

[2] Ibid., p. 198.

[3] Phil. Mag., 19, p. 825, 1910.

[4] C. R., t. 150, p. 386 ; Le Radium, 7, p. 38. Les auteurs n'ont pu constater la formation de radioactivité induite ; ce fait est à rapprocher des expériences de Waters (Phil. Mag., 19, p. 905) qui a déterminé la constante du polonium au bout de 5 ans ; l'activité de ce dernier n'était plus que $^1/_{1000}$ de l'activité initiale : la constante obtenue a été sensiblement égale à celle du polonium neuf (148 jours) ; le dégagement d'hélium s'est produit en quantité théorique.

Digitized by Google

tats concordent de façon très satisfaisante, ainsi que nous avons pu le constater en les rendant comparables :

	He produit par gr. de Ra et par an.
J. Dewar [1]	168 mm³
Rutherford et Boltwood [2]	163 mm³

Effets des corps radioactifs. — Applications.

Il nous reste fort peu de travaux à mentionner dans ce paragraphe: — W. Duane a repris avec soin la mesure du dégagement de chaleur par les corps radioactifs [3]; — F.-L. Usher [4] a commencé l'étude de l'action de l'émanation sur les mélanges gazeux; — enfin J. Joly et A.-L. Fletcher ont confirmé et généralisé les résultats obtenus par J. Joly au cours de ses recherches sur les halos pléichroïques dont l'origine radioactive est certaine : les deux diamètres des taches circulaires et de la couronne qui les entoure peuvent se calculer très exactement au moyen des données de Bragg. Etant donné que le noyau de ces taches, formé par un minéral actif, est de très faibles dimensions, il est possible que la méthode des halos pléichroïques soit l'une des méthodes les plus sensibles pour déceler des traces de matière radio-active [5]

Nous ne pouvons terminer cette Revue sans rappeler qu'aucun fait nouveau n'est venu accroître deux des chapitres les plus importants — et les moins développés — de la radiochimie, l'*étude de la dégradation des éléments et l'accélération des transformations radioactives :* nous ne citerons que les essais de H.-W. Schmidt et P. Cermak [6], qui ont simplement confirmé les résultats négatifs des recherches antérieures relatives à l'influence de la température sur les processus radio-actifs [7].

Genève, mars 1911.

[1] Proc. Roy. Soc., 83 A, p. 404.

[2] Mem. Manchester Phil. Soc., 54, VI, 1.

[3] Le Radium, 7, p. 260; cf. H. Poole, Phil. Mag., 21, p. 58, 1911. — 1 gr. Ra. dégagerait par heure 108 à 110 calories environ.

[4] Journ. Chem. Soc. London, 97, p. 389 et 1193 (1910).

[5] Phil. Mag., 19, p. 630, 1910.

[6] Phys. Zeitsch., 11, p. 793. Cf. Journ. Chim. phys., VIII, p. 489.

[7] Pour toutes les constantes radioactives, nous renvoyons aux diverses tables publiées cette année, auxquelles on apportera simplement les modifications rendues nécessaires par les recherches d'Antonoff (Kolowrat, le Radium, VIII, p. 1; T.-H. Laby, ibid., p. 189; H. Greinacher, Z. Elektr., 16, p. 267).

Digitized by Google

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée a Paris en 1908)

Secrétariat : 98, rue du Cherche-Midi, Paris VIme.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

Séance du 11 janvier 1911

Présidence de M. L. Lapicque, Vice-Président.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

1° **Présentation** : M. A. Debierne, chef de Travaux à la Faculté des Sciences, présenté par MM. R. Marquis et C. Marie.

2° **Communications** : M. B.-N. Menschutkin : *Etude du système propylbenzène-trichlorure d'antimoine*, présentée par M. C. Marie.

Parmi les nombreux systèmes composés par un hydrocarbure aromatique et le trichlorure, tribromure ou trifluorure d'antimoine, le système trichlorure d'antimoine-propylbenzène présente un intérêt spécial. L'analyse thermique montre, dans ce système, l'existence de deux combinaisons moléculaires : $SbCl_3.C_6H_5C_3H_7$ (p. f. 1°,5) et $2SbCl_3.C_6H_5C_3H_7$ (p. f. 9°-10° avec décomposition); la combinaison $SbCl_3.C_6H_5C_3H_7$ se forme toujours par refroidissement des solutions contenant de 15 % à 66 % du $SbCl_3$; la combinaison $2SbCl_3.C_6H_5C_3H_7$ ne se forme qu'accidentellement à des températures très basses dans les solutions à concentration faible de $SbCl_3$ (moins de 15 %). Les courbes de solubilité de ces deux combinaisons dans le propylbenzène courent presque parallèlement l'une à l'autre sur plus des deux tiers du diagramme, sans se croiser; une troisième courbe, qui représente la solubilité du trichlorure d'antimoine dans le propylbenzène, coupe les deux autres courbes dans les points singuliers suivants : 1. Point eutectique, formé par la combinaison $SbCl_3.C_6H_5C_3H_7$ et $SbCl_3$ à 1°, composition $SbCl_3.0,98C_6H_5C_3H_7$; 2. Point distectique, formé par la combinaison $2SbCl_3.C_6H_5C_3H_7$ et $SbCl_3$, à 8°,5, composition $SbCl_3.0,88C_6H_5C_3H_7$.

M. Maurice Prud'homme : *Sur la solubilité des sels difficilement solubles*, présentée par M. C. Marie.

a) Entre la conductibilité équivalente (Λ) d'une solution et le volume (v), on a une relation $\Lambda = c.v^{\frac{1}{n}}$ dans laquelle c et n sont des constantes. En introduisant dans cette formule les valeurs expérimentales obtenues par Kohlrausch pour la conductibilité à une dilution infinie, on peut calculer une valeur numérique qui représentera le volume V correspondant à une dissociation pratiquement totale.

b) On détermine d'autre part, au moyen des tables des solubilités, quel est le volume v_s qui correspond à la solution saturée à 18° et par extrapolation on cherche quelle est la valeur de Λ qui lui correspond (Λ_s).

Digitized by Google

c) Or, si on détermine les différences entre Λ_V, la conductibilité-limite, et les valeurs Λ_v pour des volumes quelconques, on obtient la relation approchée

$$\Lambda_V - \Lambda_v = \left(\frac{V}{v}\right)^{\frac{1}{n}}.$$

En calculant pour les valeurs Λ_V la valeur correspondante de n, on obtient, pour tous les sels du type KCl, des nombres très voisins dont la moyenne est 3,06.

d) La relation empirique

$$\Lambda_V - \Lambda_s = \left(\frac{V}{v_s}\right)^{\frac{1}{3,06}}$$

peut être utilisée ensuite pour des sels peu solubles quelconques.

On trouvera au mémoire le procès-verbal du calcul et des résultats numériques nombreux qui montrent que les valeurs calculées sont d'accord avec celles fournies par l'expérience.

M. R. Marcelin : *La mécanique des phénomènes irréversibles à partir des données thermodynamiques.*

La recherche d'un énoncé permettant de prévoir les vitesses de transformation d'un système physico-chimique a conduit aux résultats suivants :

1° Les vitesses de transformation à température constante sont d'autant plus grandes que les variations de l'énergie utilisable du système considéré sont elles-mêmes plus grandes.

2° Les vitesses de cristallisation d'un liquide surfondu, de transformation de variétés polymorphes, d'évaporation, de dissolution, de réaction en milieu homogène peuvent toutes se prévoir à partir d'une formule unique :

$$\frac{dN}{dt} = M\left(e^{\frac{1}{RT}\frac{d\psi_1}{dN}} - e^{\frac{1}{RT}\frac{d\psi_2}{dN}}\right)$$

$\frac{dN}{dt}$ représente la vitesse de transformation (par exemple le nombre de molécules-grammes d'un liquide surfondu, transformées en solide dans l'unité de temps); $-\frac{d\psi_1}{dN}$ est l'affinité du système qui disparaît, $-\frac{d\psi_2}{dN}$ celle du système qui apparaît (dN est compté positivement pour une adjonction de matière), R désigne la constante des gaz, T la température absolue et M un coefficient dépendant seulement de la température et de la nature des corps en présence.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DU 25 JANVIER 1911

Présidence de M. G. Urbain, président.

1° Nomination de deux Commissaires des comptes pour 1911.
MM. Bourion et Boll sont élus à l'unanimité.

2° Comptes de l'exercice de 1910. — Après lecture du rapport de MM. A. Moulin et Ed. Bauer, concluant à l'adoption des comptes fournis par M. A. Brochet, Trésorier, leur adoption est votée à l'unanimité. Les comptes seront publiés dans l'annuaire de 1911.

Digitized by Google

3° Modification aux Statuts proposés par le Conseil. — Après lecture, le texte soumis à l'Assemblée est adopté à l'unanimité.

4° Election du Bureau et du Conseil. — Après dépouillement du scrutin sont nommés pour 1911 :

Président :	M. P. Langevin.
Vice-Président :	» H. Mouton.
Trésorier-archiviste :	» A. Brochet.
Secrétaire général :	» C. Marie.
Membres du Conseil :	» V. Auger.
	» G. Darzens.
	» P. Gaubert.
	» V. Henri.

SÉANCE DU 25 JANVIER 1911

Présidence de M. P. Langevin, président.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté. Les personnes dont les noms suivent sont présentées pour être membres de la Société :

MM. Guyot, agrégé préparateur à l'Ecole Normale supérieure de St-Cloud, présenté par MM. Boll et C. Marie;

A. Marketos, présenté par MM. Bourion et G. Urbain;

Régnier, constructeur d'appareils pour les sciences, présenté par MM. J. Perrin et Russenberger;

Berlemont, constructeur d'appareils pour les sciences, présenté par MM. R. Marquis et C. Marie.

G. Rullier, Dr en médecine, présenté par MM. M. Billy et C. Marie.

Exposé : M. P. Gaubert : *Recherches récentes sur la formation et le facies des cristaux.*

La conférence de M. P. Gaubert sera publiée par les soins de la Société.

SÉANCE DU 8 FÉVRIER 1911.

Présidence de M. P. Langevin, président.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Les personnes dont les noms suivent sont présentées pour être membres de la Société :

MM. H. Copaux, Professeur à l'Ecole de Physique et de Chimie industrielle de la Ville de Paris, présenté par MM. A. Brochet et P. Lebeau.

Jean Becquerel, Professeur au Museum, présenté par MM. L. Matout et G. Urbain.

Charles Jeanson, Préparateur au Museum, présenté par MM. A. Brochet et L. Matout.

O. Scheuer, Dr ès Sciences, Privat-docent à l'Université de Genève, présenté par MM. Saphores et C. Marie.

Communications : M. Dubrisay : *Etude sur la loi d'action des masses.*

M. Dubrisay expose les résultats de ses recherches expérimentales et théoriques sur la loi d'action des masses, dans le cas particulier de la décomposition hydrolytique du chlorure de bismuth.

On admet généralement que cette décomposition est régie par l'équation chimique $BiCl^3 + H^2O = BiOCl + 2HCl$.

Digitized by Google

D'après les théories développées par Gibbs, cette réaction d'équilibre est reliée quantitativement par la relation algébrique

$$(1) \qquad \mu_3 + \mu_1 - \mu_2 - 2\mu_4 = 0 ,$$

expression dans laquelle μ_1, μ_2, μ_3 et μ_4 désignent les *potentiels chimiques* (notation de Gibbs) de l'eau, du chlorure de bismuth, de l'oxychlorure et de l'acide chlorhydrique. Mais l'équilibre du système exige de plus (si on néglige la compressibilité du liquide) que l'on ait

$$\mu_1 = \rho p ,$$

ρ désignant le volume spécifique de l'eau.

Si on considère une solution dans l'eau contenant un seul corps dissous, on a, d'après la loi de Wullner,

$$p = po - A \frac{m'}{m_1} ,$$

m_1 désignant la masse d'eau et m' la masse du corps dissous. D'autre part, l'énergie utilisable de cette solution est, dans le cas actuel,

$$\psi = \mu_1 m_1 + \mu' m' ,$$

μ' désignant le potentiel du corps dissous $\left(\mu' = \frac{d\psi}{dm'}\right)$.

Mais ψ étant une fonction homogène et de degré 1 des divers variables, μ_1 et μ' sont des fonctions homogènes et de degré 0 de ces variables, donc

$$m_1 \frac{d\mu'}{dm_1} + m' \frac{d\mu'}{dm_1} = 0 ,$$

et comme

$$\frac{d\mu'}{dm_1} = \frac{d\mu_1}{dm'} = -\frac{A}{m'} , \qquad \mu' = AL\frac{m'}{\mu_1} + C .$$

Si dans l'équation (1) on remplace μ_2 et μ_4 par des expressions analogues, en remarquant que μ_3 est une constante et que μ_1 peut être regardé comme constant, on arrive à l'expression classique de la loi d'action des masses. Mais on a supposé que la loi de Wullner était applicable (c'est-à-dire que les corps étaient ou des non électrolytes, ou des électrolytes complètement dissociés). S'il n'en est pas ainsi, une discussion est nécessaire, et il faut tout d'abord déterminer la fonction $p = b\left(\frac{m'}{m_1}\right)$.

M. Dubrisay a appliqué ces considérations à la dissociation hydrolytique du chlorure de bismuth. Il a reconnu tout d'abord qu'aux faibles concentrations, dans la région où on peut espérer appliquer la loi d'action des masses, le corps dissous est non pas $BiCl^3$, mais un composé complexe $BiCl^3, nHCl$. Ce fait est mis en évidence par des mesures cryoscopiques et électriques qui conduisent à admettre l'existence d'un des corps $BiCl^3$, HCl ou $(BiCl^3)^2 HCl$. Appliquée dans cette hypothèse, la loi d'action des masses donne des résultats satisfaisants. Toutefois, les nombres obtenus pour la valeur de la constante vont en diminuant progressivement à mesure que la concentration augmente.

M. Dubrisay interprète ce fait en remarquant que la théorie indique que dans le cas où deux corps sont dissous dans un liquide, le potentiel chimique de chacun d'eux ne doit pas être le même que si un seul corps était dissous. C'est ainsi qu'on doit avoir pour le chlorure de bismuth

$$\mu_2 = A_2 L\frac{m_2}{m_1} + \varphi_2\left(\frac{m_2}{m_1}\right)$$

Digitized by Google

et pour l'acide chlorhydrique

$$\mu_4 = A_4 L \frac{m_4}{m_1} + \varphi_4\left(\frac{m_2}{m_4}\right),$$

φ_2 et φ_4 étant des fonctions arbitraires qui s'introduisent dans l'intégration d'équations aux dérivées partielles. Ces fonctions ne doivent pas être nulles, puisque la solubilité d'un corps est fréquemment modifiée par la présence d'un autre corps.

On est ainsi conduit à penser que la présence d'un corps même inerte au point de vue chimique, mais agissant sur la solubilité, est susceptible de modifier l'état d'équilibre d'un système ou même le sens d'une réaction.

M. G. Urbain : *Sur le celtium.*

M. G. Urbain attire l'attention sur ce fait — dont M. de Launay a fait la base d'une théorie des gîtes métallifères — que dans une même famille d'éléments, la rareté relative croît à mesure que le poids atomique s'élève. Cela résulte — abstraction faite des théories de la radioactivité qui conduisent d'ailleurs au même résultat — de la différence entre la forte densité moyenne de la terre et sa faible densité superficielle. Du centre à la périphérie, la répartition des éléments doit varier suivant une fonction exponentielle des densités. Mais il doit exister à la surface *tous les éléments* dont la terre se compose. La rareté superficielle relative des éléments les plus denses, dans une même série, doit croître très rapidement, dans cette manière de voir, avec le poids atomique.

Une nombreuse famille d'éléments, comme la série yttrique, devrait se terminer par des corps de plus en plus rares, à mesure que le poids atomique s'élève. L'auteur a déjà signalé que le Lutécium était environ trois fois plus rare que le Néoytterbium, dans le xénotime, d'où il a primitivement extrait ces nouveaux éléments.

En général, les terres rares sont associées dans les minéraux, ce qui tient à leur isomorphisme. Mais dans les remaniements géologiques superficiels, des sélections ont pu se produire ainsi que des fractionnements naturels. Pour vérifier que le Lutécium terminait réellement la série yttrique, il fallait l'extraire de minéraux différents. En fait, le Lutécium extrait des terres de la Gadolinite, après une longue série de fractionnements de nitrates, a présenté un paramagnétisme anormal et révélé un spectre nouveau et fort intense. M. Urbain a donné le nom de Celtium à l'élément ainsi caractérisé.

Par des traitements à l'acide hydrofluosilicique, il est parvenu à éliminer les petites quantités de Scandium et de Néoytterbium qui souillent cette terre; il n'a pu parvenir encore à éliminer complètement le Lutécium; mais il pourra vérifier incessamment la théorie qui l'a guidé dans ces recherches, et décider si le poids atomique du Celtium est supérieur à celui du Lutécium, ou si le nouvel élément doit être considéré comme un homologue du Scandium.

M. Urbain montre à la Société des agrandissements (qu'il doit à l'obligeance et au talent de M. Bardet) de ses spectres correspondants aux différentes phases de ses traitements.

MM. G. Urbain et Scal : *Sur les systèmes monovariants qui admettent une phase gazeuse.*

M. Bouzat (An. Ch. et Phys., (8) IV, février 1905) a montré que la loi de Ramsay et Young était une conséquence thermodynamique de la loi de Trouton. Il a vérifié les conséquences de sa théorie, non à partir des liquides qui se vaporisent, mais à partir de systèmes chimiques monovariants, à une phase gazeuse, qui se dissocient.

MM. G. Urbain et C. Scal ont remarqué que la constante A qui figure dans la relation $\frac{T_1}{T_2} = A$ variait, d'après les données mêmes de M. Bouzat, suivant une fonction des températures. La formule $Lg\frac{T_1}{T_2} = A_0 + \frac{\alpha}{T_1} + \beta T_1$ donne entre les nombres observés et calculés une excellente concordance. Elle est encore exacte

Digitized by Google

au millième quand le système (1) est $NH_4Cl_6NH_3$ (Troost) et le système (2) l'eau (tensions de vapeurs mesurées par Regnault).

Cette formule peut être déduite des équations bien connues :

$$Q_T = Q_0 + FT + aT^2$$

$$\frac{dLnp}{dT} = \frac{Q_T}{RT^2} + \frac{1}{T}$$

d'où l'on déduit pour deux systèmes aux températures T_1 et T_2 où leur pression est la même

$$\frac{T_1^{\frac{F_1}{R}+1}}{T_2^{\frac{F_2}{R}+1}} = \frac{b_2}{b_1} e^{\frac{1}{R}\left[\frac{(Q_0)_1}{T_1} - \frac{(Q_0)_2}{T_2} + a_1T_1 - a_2T_2\right]}$$

Les auteurs démontrent que si la loi de Trouton était rigoureuse, on devrait avoir

$$\frac{(Q_0)_1}{T_1} = \frac{(Q_0)_2}{T_2} \qquad F_1 = F_2 \qquad a_1T_1 = a_2T_2 .$$

Ces conditions ne seront pas vérifiées en général simultanément. Mais la seconde ($F_1 = F_2$) paraît être très générale. [Dans le cas de la vaporisation, Nernst a trouvé la valeur constante 3,5 à partir des données critiques, mais il suppose que la valeur 4,96 serait plus correcte. (J. ch. ph., t. VIII, p. 251, 5 juin 1910.)]

Si l'on se borne à admettre que F_1 diffère peu de F_2, on a

$$Lg\frac{T_1}{T_2} = \frac{2R}{F_1 + F_2 + 2R} Lg\frac{b_1}{b_2} + \frac{1}{T_1}\left[1 - \frac{T_1}{T_2}\frac{(Q_0)_2}{(Q_0)_1}\right]\frac{2(Q_0)_1}{F_1 + F_2 + 2R} Lge$$

$$+ T_1\left[1 - \frac{T_2}{T_1}\frac{a_1}{a_2}\right]\frac{2a_1 Lge}{F_1 + F_2 + 2R}$$

$\frac{T_1}{T_2}$ variant dans d'étroites limites, on pourra en première approximation mettre l'équation précédente sous la forme :

$$Lg\frac{T_1}{T_2} = A_0 + \frac{\alpha}{T_1} + \beta T_1$$

Etant donné l'accord entre le calcul et les données expérimentales, la courbe d'un système monovariant étant bien déterminée, trois mesures seraient nécessaires et suffisantes pour avoir une autre courbe de pression quelconque.

SÉANCE DU 22 FÉVRIER 1911

PRÉSIDENCE DE M. P. LANGEVIN, PRÉSIDENT.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Les personnes dont les noms suivent sont présentées pour être membres de la Société :

MM. M. BARRE, Docteur ès Sciences, présenté par MM. A. Brochet et C. Marie.
OSWALD, ancien élève de l'Ecole polytechnique, présenté par MM. Jolibois et Rengade.
ROST, présenté par MM. Brochet et Darzens.
Mlle GRUZESKA, présentée par MM. V. Henri et Jean Perrin.

Digitized by Google

Elections : Après dépouillement du scrutin, MM. LIFCHITZ, Michel JAFFARD, H. DAMIANOVICH, CORNUBERT, VOLLANT, LOUVRIER, AUBERT, Mme P. CURIE, MM. A. KARL, A. DEBIERNE, H. COPAUX, Jean BECQUEREL, Ch. JEANSON, J. TIMMERMANS, GUYOT, A. MARKÉTOS, RÉGNIER, BERLEMONT, G. RULLIER, O. SCHEURER, sont proclamés membres de la Société.

Communications : M. SALLES : *Diffusion des ions gazeux.*

La conductibilité d'un gaz ionisé est fortement atténuée lorsque le gaz traverse des tubes métalliques étroits, par suite de la diffusion des ions vers la paroi. Le coefficient de diffusion est intéressant à connaître, en ce que sa valeur permettra de se rendre compte de la différence existant ou non entre les ions et les molécules au point de vue de la grosseur. Townsend a établi une formule permettant de faire cette mesure, si l'on connaît le courant de saturation à la sortie d'un faisceau de tubes étroits de longueur L_1 d'une part, et à la sortie d'un deuxième de longueur L_2 de l'autre. La nature de la paroi n'intervient pas : les expériences de l'auteur ont porté sur le maillechort, le laiton, l'acier et l'étain. Sur l'air, Townsend a fait des expériences avec les rayons de Rœntgen, les rayons β et γ, les rayons ultra-violets, Franck et Westphal avec les rayons de Rœntgen et Salles avec les rayons α. Les valeurs trouvées concordent aux erreurs d'expérience près, 6 % environ. Townsend a également expérimenté sur CO^2, H et O, Salles sur O, CO^2, Az ; les valeurs pour les mêmes gaz étudiés concordent, sauf pour O, dans le cas de l'ion +, la différence pouvant provenir de ce que, dans le cas du second expérimentateur, le gaz était d'une pureté très grande. Les coefficients de diffusion trouvés montrent que les ions sont beaucoup plus gros que les molécules ; on peut se rendre compte de leur grosseur en appliquant une formule de diffusion de deux gaz l'un dans l'autre donnée par Langevin, on trouve dans ce cas pour l'oxygène un rayon de $4{,}10^{-8}$, le diamètre moléculaire étant de 10^{-8} ; ce qui est en concordance avec les autres déterminations faites jusqu'ici. L'auteur développe une théorie de Wellisch, d'après laquelle l'ion serait d'ordre moléculaire, mais où l'on admet que par suite de la charge portée par cette molécule, il se produirait des rencontres plus nombreuses avec les molécules du gaz ; les nombres trouvés ne cadrent pas avec les nombres expérimentaux, d'ailleurs le mode de calcul repose sur la méthode des chemins moyens, et cette méthode conduit souvent à des résultats incorrects.

Des expériences faites par Townsend sur l'air à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, par l'auteur, sur l'air et l'azote à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, montrent que dans l'intervalle de 200mm à 2 atmosphères de pression, l'ion reste identique.

M. GAUBERT : *Recherches récentes sur la formation et le facies des cristaux.*

Expériences et projections relatives à la conférence du 25 janvier.

SÉANCE DU 8 MARS 1911

PRÉSIDENCE DE M. P. LANGEVIN, Président.

Conférence de M. le professeur Svante ARRHENIUS : *Sur les atmosphères des planètes.*

Cette conférence sera publiée par les soins de la Société.

Le Secrétaire,
C. MARIE.

Digitized by Google

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

LIVRES

Auerbach (F.). **Taschenbuch für Mathematiker und Physiker.** (Agenda du Mathématicien et du Physicien). *18×12, 430 p., B.-S. Teubner, Leipzig, 1910.* — Bien que ce petit livre ne s'adresse pas spécialement aux chimistes, on peut cependant le leur recommander, à ceux d'entre eux spécialement qui s'occupent de chimie théorique; ils y trouveront, sous une forme concise et claire, un grand nombre de formules, données, tableaux numériques disséminés dans des ouvrages très différents.

Baskerville (Ch.) et **Estabrooke** (W-L.). **Progressive Problems in general Chemistry.** (Problèmes gradués de chimie générale). *19×13, 243 p., D. C. Heath & Co., New-York, 1910.* — Ce petit livre, qui ne contient pas moins de 1500 énoncés de problèmes numériques simples, relatifs à la chimie, dénote une tendance bien moderne: la nécessité pour le jeune chimiste de se familiariser, dès le début de ses études, avec les applications numériques. Cette nécessité dérive elle-même des progrès considérables de la chimie théorique qui tend à faire rentrer la chimie dans les sciences exactes.

Les problèmes réunis dans ce petit volume sont tous élémentaires; un grand nombre serait sans intérêt dans nos laboratoires où, grâce au système métrique, nos étudiants ignorent les complications des mesures en usage en pays de langue anglaise. Ils seront cependant consultés avec fruit par nos élèves qui trouveront là l'occasion de s'exercer de bonne heure aux applications numériques de la chimie.

Baur (E.). **Themen der physikalischen Chemie.** (Causeries sur la chimie physique). *24×17, 114 p., Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1910.* — Reproduction de neuf conférences données à l'Ecole des Ingénieurs, à Braunschweig, sur quelques-unes des applications les plus importantes de la chimie physique à la technique : haut-fourneau, grande industrie chimique, catalyse, moteurs à explosion, métallographie, explosifs, colloïdes et adsorption.

van Bemmelen (J.-M.). **Die Absorption.** (L'absorption). *23 × 16, 548 p., Th. Steinkopff, Dresden, 1910.* — Réimpression des travaux et mémoires publiés par M. van Bemmelen sur l'absorption. On sait l'importance considérable jouée par les phénomènes d'absorption dans la chimie des colloïdes. Aussi faut-il savoir gré à M. Wo. Ostwald de nous donner, réunis en un seul volume, tous les travaux, aujourd'hui classiques, de M. van Bemmelen sur ce sujet.

Digitized by Google

Bender (Th.) **Der praktische Hochofenbetrieb.** (Le fonctionnement pratique du haut-fourneau), *25 × 17, 124 p., W. Knapp, Halle a. S., 1910.* — Ce petit ouvrage est dû à la plume d'un ingénieur praticien ; il est conçu exclusivement au point de vue de l'homme du métier, ainsi qu'on peut en juger par les titres des principaux chapitres : construction, rentabilité, matière première, mise en marche, fonctionnement, entretien, accidents, etc.

Burali-Forti (C.) et **Marcolongo** (R.). **Eléments de calcul vectoriel avec de nombreuses applications à la géométrie, à la mécanique et à la physique mathématique.** *Traduction française par M. S. Lattes, 25×17, 229 p., A. Hermann et fils, Paris, 1910.* — Le titre de l'ouvrage suffit à faire comprendre dans quelle mesure il peut intéresser nos lecteurs.

de Candolle (Alph.). **Zur Geschichte der Wissenschaften und der Gelehrten seit zwei Jahrhunderte.** (Histoire des Sciences et des Savants depuis deux siècles), *traduction allemande par M. Wilhelm Ostwald, 24×17, 466 p., Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1911.* – Le Professeur Ostwald vient de faire paraître une traduction allemande de l'ouvrage publié en 1873 par Alph. de Candolle sur l'étude des conditions qui favorisent le développement et la formation des grands savants, ouvrage qui avait déjà fait l'objet d'une seconde édition française en 1885. L'édition allemande forme le second volume d'une collection portant comme titre général « Les Grands hommes. Etudes relatives à la biologie du Génie », dont le premier volume a déjà été signalé ici (J. Ch. phys., t. 7, p. 544, 1909) et dont le troisième, dû à la plume du prof. Ostwald, est annoncé comme devant paraître prochainement.

L'analyse détaillée de l'ouvrage si remarquable de de Candolle sortirait un peu du cadre de ce recueil; il suffira d'insister ici sur la valeur de sa documentation qui, 38 ans après, conserve toute son actualité et permet de le considérer aujourd'hui comme l'œuvre maîtresse avec laquelle est née cette nouvelle science que M. Ostwald désigne sous le nom de « Géniologie ».

Clerc (L.-P.). **Guide complet de manipulations chimiques.** *22×14, Ire partie, 146 p., IIe et IIIe parties, 182 p., L. Geisler, Paris, 1910-1911.* — Ces petits manuels, rédigés conformément aux programmes du certificat d'études physiques, chimiques et naturelles des universités françaises, concernent les éléments de la chimie analytique qualitative et quantitative, ainsi que quelques préparations simples; ils s'adressent aux débutants et sont rédigés clairement, avec des détails très complets sur les modes opératoires. On sent, de la part de l'auteur, une grande pratique de l'enseignement au laboratoire. Ces manuels rendront donc de réels services aussi bien aux étudiants qu'aux personnes chargées de diriger leurs travaux.

Colson (A.). **Contribution à l'histoire de la chimie.** *26×17, 130 p., A. Hermann et fils, Paris, 1910.* — Cette petite plaquette constitue une sorte de complément à l'« Histoire de la Chimie » de M. Ladenburg, déjà signalée à nos lecteurs (J. Ch. phys, t. 7, p. 8). M. Colson s'est efforcé de combler les nombreuses lacunes de cet ouvrage, en ce qui concerne surtout les contributions de la chimie française; il y expose en même temps des vues qui lui sont personnelles, dont quelques-unes nous paraissent d'ailleurs discutables. Bien que ce travail fût nécessaire, nous nous demandons si cette façon d'écrire l'histoire d'une science, à des

Digitized by Google

points de vue trop exclusivement nationaux, est vraiment très utile; elle ne peut donner qu'une idée incomplète de son développement.

Dammer (Otto.). **Chemische Technologie der Neuzeit.** (Technologie chimique contemporaine). *Tome I, 25 × 17, 852 p., F. Enke, Stuttgart, 1910.* — On sait que M. Dammer a publié, de 1895 à 1898, un Dictionnaire de Chimie technologique (Handbuch der chemischen Technologie) qui a eu, en son temps, grand succès. En 15 ans, des progrès importants ont été réalisés dans le domaine de la chimie appliquée, aussi bien que dans celui de la chimie pure. Un remaniement complet était donc nécessaire. C'est ce qu'a entrepris M. Dammer en publiant, avec la collaboration d'une cinquantaine de spécialistes, l'ouvrage dont nous signalons ici le premier volume. Ce traité formera un tout, indépendant du dictionnaire publié de 1895 à 1898; il est néanmoins conçu sur le même plan de sorte qu'il peut aussi être considéré comme un supplément de celui-ci.

Les matières contenues dans ce premier volume embrassent presque toute la grande industrie chimique et celle des produits chimiques. En parcourant les divers chapitres, nous avons été surtout frappés du soin apporté par les rédacteurs à mentionner les travaux les plus modernes. Les titres mêmes de certains chapitres (tels que: air liquide, ozone, persulfates, perchlorates, peroxydes, terres rares, produits photographiques, etc.) dénotent déjà à eux seuls cette tendance. Les renvois bibliographiques sont nombreux; pour les industries importantes, des statistiques économiques très intéressantes ont été publiées, de nombreuses figures accompagnent le texte qui est lui-même très condensé, de sorte que sous un volume restreint, le lecteur trouvera beaucoup de matières. L'ensemble de ces conditions assure donc le succès de cette publication qui constituera une utile mise au point des principales industries chimiques.

Diels (O). **Einführung in die organische Chemie.** (Introduction a la chimie organique). *23×16, 315 p., J.-J. Weber, Leipsig, 1907.* — Cette introduction à la chimie organique nous a paru très bien faite; elle répond bien aux exigences d'un livre pour débutants, tout en conservant un caratère très scientifique. Nous croyons bien faire de la signaler ici, même un peu tardivement, car elle complète très heureusement le volume de M. Stähler, relatif à la chimie inorganique, analysé un peu plus loin.

Engelhardt (V.). **Monographien über angewandte Elektrochemie.** (Monographies sur l'electrochimie appliquée). *25×17, W. Knapp, Halle a. S. 1910.* — Cette utile collection vient de s'enrichir de quelques fascicules intéressants.

Sous le titre « Les Procédés électrolytiques de la chimie organique » (**Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie**, 205 p.) MM. *F. Haber* et *A. Moser* publient une mise au point claire et méthodique de cet important sujet.

MM. *W. Ebert* et *J. Nussbaum* traitent des « Hypochlorites et du blanchiment électrique » (**Hypochlorite und elektrische Bleiche**, 367 p.), dans un volume, rédigé plus spécialement au point de vue pratique, où l'on trouve de nombreuses figures, tableaux et diagrammes qui donnent une idée précise des grands progrès réalisés ces dernières années dans cette branche de l'électrochimie.

M. *M. Schlotter* publie sous le titre de **Galvanostegie** (257 p.), un premier volume relatif à la production des dépôts métalliques par voie électrolytique; il

Digitized by Google

traite d'abord des généralités, puis passe en revue les procédés et travaux récents concernant le nickelage, le cuivrage, le zingage, la dorure, l'argenture, etc., ainsi que les essais concernant le dépôt simultané de plusieurs métaux.

M. *P. Ferchland* continue la publication de ses monographies sur les procédés brevetés concernant l'électrochimie. Dans un volume de 200 p. **(Die electrochemischen Patentschriften der vereinigten Staaten von Amerika)**, il analyse les brevets pris aux Etats-Unis sur des procédés et appareils électrothermiques, ainsi que sur les méthodes utilisant les décharges électriques dans les milieux gazeux.

Erdmann (H.). **Lehrbuch der anorganischen Chemie.** (Cours de chimie inorganique). *5me édition, 23 × 16, 805 p., F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1910.* — Nous avons signalé précédemment à nos lecteurs le traité de chimie inorganique du Prof. Erdmann; il suffira donc d'indiquer ici la publication de cette nouvelle édition qui possède toutes les qualités qui ont fait le succès des précédentes; on y retrouve, en particulier, ce souci constant de débarrasser le texte des vieilles redites et des vieux clichés qui encombrent inutilement les manuels de chimie depuis un demi-siècle, pour les remplacer par les informations tirées des travaux les plus modernes. L'ouvrage, très bien édité, contient de nombreuses figures nouvelles, de superbes planches en couleur représentant les principaux spectres, ainsi qu'un excellent portrait de l'auteur, qu'une mort prématurée a enlevé à la science au moment où il venait de terminer la revision de la 5me édition de son cours de chimie inorganique.

Fischer (M.-H.). **Das Œdem** (L'œdème), *traduit de l'anglais par MM. K. Schorr et Wolfg. Ostwald, 24 × 16, 224 p., Th. Steinkopff, Dresden, 1910.* — Ces recherches expérimentales et théoriques, sur la physiologie et la pathologie de la formation de l'eau dans l'organisme, exécutées par le Prof. Fischer, de l'Université de Cincinnati, constituent une contribution importante de la chimie théorique appliquée aux problèmes de physiologie. C'est à ce titre surtout qu'il convient de signaler cet ouvrage à nos lecteurs.

Friedel (S.). **Leçons de cristallographie.** *24×16, 310 p., A. Hermann et fils, Paris 1911.* — Bien que cet ouvrage ait été écrit pour les élèves de l'Ecole des Mines de St-Etienne, il convient de le signaler de façon spéciale à l'attention des hommes de science. La cristallographie est appelée à jouer un rôle important dans l'étude des conceptions relatives à la constitution de la matière; elle s'est compliquée d'autre part, de bien des théories, dont l'utilité n'a pas toujours été bien démontrée; il est donc particulièrement utile, pour le chimiste, de pouvoir en reviser les éléments fondamentaux, avec un guide à l'esprit aussi sûr que M. Friedel. Nous ne doutons donc pas que ces « Leçons », qui se distinguent par de grandes qualités de clarté, de concision et de précision, ne soient très bien accueillies, dans tous les milieux que ces questions intéressent.

Goppelsrœder (F.). **Kapillaranalyse.** (Analyse capillaire). *26×20, 162 p., Th. Steinkopf, Dresden, 1910.* — Ce volume reproduit quelques-unes des publications de l'auteur, faites de 1861 à 1909, et publiées dans la « Kolloid-Zeitschrift » en 1909 et 1910. Nous avons déjà signalé plusieurs fois les intéressantes recherches de M. Goppelsrœder sur ce sujet; il suffira donc de mentionner ici la publication, en un seul volume, de ses mémoires les plus importants.

Digitized by Google

Goerens (P.). **Introduction à la métallographie microscopique,** *traduit de l'allemand par M. A. Corvisy, avec des additions de M. F. Robin, 25 × 17, 230 p., 157 figures et 34 planches.* — Cet ouvrage a obtenu grand succès en pays de langue allemande; il était donc utile de le mettre à la portée des lecteurs de langue française tout en le rajeunissant, ainsi que viennent de le faire M. Corvisy et M. Robin.

Gouillart (A.). **Précis d'électricité industrielle.** *17 × 12, 594 p., F. Alcan, Paris, 1911.* — Bien que ce précis ait été écrit pour les praticiens, il peut rendre de réels services dans tous les laboratoires où l'on est appelé à faire usage du courant électrique et de l'énergie électrique sous ses diverses formes. L'ouvrage comprend une étude logique, réduite au minimum, de l'électricité au point de vue industriel, avec de multiples applications pratiques, maintenues réellement sur le terrain industriel. Il constitue une sorte de vade-mecum pratique qui sera certainement très apprécié de tous ceux qui, sans être des professionnels de l'électricité, sont appelés à s'en servir souvent et désirent se rendre compte du fonctionnement des appareils qu'ils utilisent, des accidents auxquels ceux-ci sont exposés et de la façon d'y remédier.

Guareschi (J.). **La chimica in Italia dal 1750 al 1800, Parte II.** (La chimie en Italie de 1750 a 1800, IIe partie). *28×19, 126 p., Unione tipografico-editrice Torinese, Turin, 1910.* — Ce fascicule qui fait suite à ceux publiés par l'auteur sous le titre « Storia della Chimica » concerne : Cl.-L. Berthollet, Spallanzani, Giobert, Scopoli et Bonvicino; l'étude sur Berthollet nous a paru particulièrement intéressante.

Holleman (A.-F.) **Traité de chimie organique.** *Traduction française publiée par M. Bernheim, 24×17, 510 p., L. Geisler, Paris, 1911.* — En signalant en 1908 (J. Ch. phys., t. 6, p. 324) cet excellent ouvrage didactique, nous émettions le vœu qu'une traduction française en fût bientôt entreprise. C'est ce que vient de faire M. Bernheim; il s'est acquitté de cette tâche avec beaucoup de soin, en sachant conserver les qualités de clarté et de sobriété qui ont fait le succès de ce traité, ainsi que le constate d'ailleurs M. le Prof. Haller dans la préface par laquelle cet ouvrage est présenté aux lecteurs de langue française.

Kohlrausch (Friedrich). **Gesammelte Abhandlungen.** (Œuvres complètes). *t. I, 23 × 15, 1108 p., J.-A. Barth, Leipzig, 1910.* — L'œuvre scientifique de F. Kohlrausch est de celles qu'il est utile de réunir en volumes séparés. C'est le travail qu'ont entrepris quelques-uns des anciens élèves du grand physicien, MM. W. Hallwachs, A. Heydweiller, K. Strecker, O. Wiener. Le tome I qui vient de paraître est imprimé avec beaucoup de soin; il contient des mémoires relatifs à l'électricité, à la chaleur, à l'optique, aux mesures absolues et à des sujets divers.

Lachaud (M.). **Nouvelle Théorie des sciences physiques,** *26 × 17, 252 p., H. Dunod et E. Pinat, Paris, 1911.* — On est un peu blasé par toutes les récentes théories des sciences physiques. On lira néanmoins avec intérêt cette petite brochure, dans laquelle l'auteur cherche à déduire logiquement les principales propriétés physiques des corps de la double hypothèse de la matière, formée d'atomes et de molécules, baignant dans l'éther constitué par des molécules très petites, de masse bien déterminée, et animées de vitesses variables.

Digitized by Google

Lunge (G.). **Handbuch der Soda-Industrie.** (Traité de la grande industrie de la soude.) *3e édition, 23×15, t. II, 868 p., t. III, 641 p. F. Vieweg et Sohn, Braunschweig, 1909.* — Cet ouvrage qui a eu, en son temps, les honneurs de la traduction en français et en anglais, est trop universellement apprécié pour qu'il soit nécessaire de le recommander au public scientifique; il représente une œuvre considérable, unique en son genre, à laquelle le Professeur Lunge a consacré une grande partie de sa brillante activité. Le tome II concerne les procédés de fabrication qui se groupent autour de la méthode Leblanc; le tome III traite des procédés de fabrication de la soude à l'ammoniac; le tome IV, actuellement en préparation, donnera la description des procédés électro-chimiques.

Bien que ce traité s'adresse surtout aux praticiens, pour lesquels il constitue une source d'informations de premier ordre, il doit rendre bien des services aux hommes de science; ceux-ci y trouveront non seulement des renseignements très intéressants sur les applications des théories modernes à l'étude du mécanisme des réactions industrielles, mais aussi bien des faits isolés, des observations curieuses, trop peu connues des gens de laboratoire et dont ils pourraient souvent tirer grand profit. On oublie trop fréquemment, dans les milieux scientifiques, que les progrès de l'industrie ne se réalisent qu'à la suite de multiples observations de tous genres, et que le moindre fait, bien observé, peut toujours devenir le point de départ de nouvelles découvertes; à cet égard, la grande industrie chimique est un domaine admirablement exploré et dont l'étude sera toujours instructive.

Mewes (R.). **Theorie und Praxis der Grossgasindustrie** (Théorie et pratique de la grande industrie des gaz). *Tome 1, 26×19, 403 p., H.-A. Ludwig Degener, Leipzig, 1910.* — Le travail des gaz, limité au début au gaz d'éclairage, a pris une importance considérable dans l'industrie. L'auteur s'est proposé de réunir en un seul ouvrage toutes les connaissances théoriques et pratiques qui dominent ce sujet. Le premier volume est consacré au rappel des principes fondamentaux de la mécanique, de la physique et surtout de la thermodynamique; il comprend un grand nombre de tableaux, de données numériques, de formules, de diagrammes, qui seront, sans doute, utilisés dans la suite de l'ouvrage.

Nernst (W.). **Traité de chimie générale.** *Traduction française par M. A. Corvisy, Ire partie. 25×17, 510 p., A. Hermann et fils, Paris, 1911.*—Nous avons déjà signalé les éditions successives de cet ouvrage, publiées en langue allemande par l'auteur (J. Ch. phys., t. 7, p. 544). Sans revenir sur le fond même du sujet, il faut savoir gré à M. Corvisy de le mettre à la portée des lecteurs de langue française, par la très bonne traduction dont le premier volume vient de paraître; celui-ci concerne les propriétés générales des corps et les notions d'atome et de molécule.

Nernst (W.) et **Schönflies** (A.). **Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften.** (Mathématiques appliquées aux sciences naturelles.) *6me édition, 24 × 17, 442 p., R. Oldenburg, Munich et Berlin, 1910.* — Cet excellent manuel, qui en est à sa 6me édition, a eu un grand succès en pays de langue allemande. Il est trop connu de nos lecteurs pour que nous ayons à le leur présenter ; il suffira de rappeler qu'il est destiné à initier aux éléments des mathématiques supérieures qu'il faut connaître pour

Digitized by Google

lire avec fruit les mémoires scientifiques (et spécialement ceux de Chimie physique) où certaines questions sont traitées au point de vue mathématique. Ce qui fait le mérite et l'intérêt de cet ouvrage, c'est que tous les exemples, presque sans exception, sont empruntés au domaine des sciences physiques. Leur caractère concret et précis, dans un domaine avec lequel l'étudiant est déjà familiarisé, constitue un auxiliaire didactique très précieux; chacune des notions établies correspond ainsi pour le lecteur à une réalité; ce n'est plus une abstraction pure, souvent difficile à bien saisir. C'est là qu'il faut chercher la cause du succès de cet ouvrage et de tous ceux qui sont conçus dans le même esprit. Les mathématiciens s'en étonnent parfois ou contestent l'utilité de traités de ce genre, qu'ils déclarent volontiers insuffisants. Sans méconnaître la valeur plus grande d'études complètes de hautes mathématiques, on peut affirmer aujourd'hui que ces critiques ne sont pas fondées; elles sont formellement contredites par les faits tirés de l'expérience.

Ostwald (W.). **Die Schule der Chemie.** (L'Ecole de Chimie). *3e édition, 23×15, 441 p., Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1910.* — La première édition de cet intéressant ouvrage didactique, — écrit sous forme de dialogue, — a été si bien accueillie qu'il suffira de signaler ici la publication de cette nouvelle édition; l'auteur l'a soigneusement revue. Elle constitue une très heureuse initiation à l'étude de la chimie.

Ostwald (W.). **Die Forderung des Tages.** (Les exigences du temps présent.) *25 × 17, 603 p., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1910.* — Sous ce titre, M. Ostwald a réuni en un volume divers articles et opuscules publiés par lui sur des sujets variés: questions d'énergétique générale, de théorie pure (éléments et combinaisons, la théorie atomique, le sort des atomes), de psychologie, de culture générale, d'enseignement supérieur, etc. La plupart de ces sujets sont bien éloignés de la chimie générale; il est néanmoins extrêmement intéressant de constater la tournure originale et nouvelle qui apparaît presque à chaque page, en raison de la culture antérieure de l'auteur. C'est là un exemple frappant des modifications profondes produites, dans le monde de la pensée, par le développement d'une science nouvelle.

Ostwald (W.). **Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie** (Les bases scientifiques de la chimie analytique), *5me édition, 22 × 16, 233 p., W. Engelmann, Leipzig, 1910.* — Les éditions successives, et très rapidement enlevées, de cet ouvrage bien connu, démontrent suffisamment l'influence considérable qu'il a exercée et exerce encore dans l'enseignement de la chimie analytique.

Ostwald (Wo). **Kolloidchemische Beihefte.** (Travaux sur la chimie des colloïdes). *24×16, Th. Steinkopf, Dresden, 1910.* — Deux nouveaux fascicules de cette utile collection (Cf. J. Ch. phys., t. 8, p. 604) viennent de paraître:

Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle. (Le mouvement brownien et l'existence réelle des molécules, 79 p.), par M. J. Perrin; c'est la traduction allemande, par M. D.-J. Donau, du mémoire, bien connu, de l'auteur sur ce sujet; un résumé très complet en a paru dans ce recueil (J. Ch. phys., t. 8, p. 57, 1910).

Die Bedeutung der Quellung und Entquellung für physiologische und

Digitized by Google

pathologische Erscheinung (La signification de l'imbibition et de la désimbibition dans les phénomènes physiologiques et pathologiques, 78 p.), par M. E. Pribram, contribution très nouvelle à la physiologie de la cellule.

Plimmer et **Hopkins. Monographs on Biochemistry.** (Monographies de biochimie.) *25×16, Longmans, Green & Cᵒ, Londres, 1910.* — A signaler de façon spéciale deux volumes nouveaux de cette excellente collection :

The simple Carbohydrates and the Glucosides. (Les hydrates de carbone simples et les glucosides), *par E.-F. Armstrong, (112 pages).*

The Fats. (Graisses), *par G.-B. Leathes, (138 p).*

Post (J.) et **Neumann** (B.). **Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels.** *Edition française publiée par M. Pellet et Chenu, 25×16, A. Hermann et fils, Paris, 1910.* — Nous avons déjà plus d'une fois attiré l'attention sur l'importante publication de l'édition française du traité classique de Post et Neumann. Les trois fascicules que nous venons de parcourir concernent des sujets très différents.

Le premier (tome II, fasc. 2, 296 p.), a trait aux méthodes d'analyse employées dans l'industrie sucrière; les traducteurs y ont introduit de nombreux développements relatifs aux méthodes utilisées en France.

Le troisième (tome I, fasc. 4, 592 p.) concerne l'analyse des produits minéraux : sels, métaux, acides, bases, etc. Un chapitre très étendu (de la p. 878 à la p. 1098) est consacré à la métallographie microscopique, qui a pris droit de cité en chimie analytique.

Le deuxième (tome II, fasc. 3, 418 p.) traite de l'analyse des liquides alcooliques; il se termine par un supplément relatif aux méthodes étudiées dans le tome II.

Revillon (H.). **La métallographie microscopique,** *20 × 12, 176 p., Paris, Gauthier-Villars & Masson & Cᵢᵉ.* — Ce petit volume, de l'Encyclopédie des Aide-mémoires, résume de façon très claire les principes fondamentaux de cette utile et précieuse discipline.

von Richter (V.), **Anschütz** (R.) et **Schrœter** (G.). **Traité de chimie organique,** *tome I, série acyclique, traduction française par M. H. Gault. 25 × 16, 884 p., Ch. Béranger & Cᵢᵉ, Paris, 1910.* — Nous avons eu déjà l'occasion (J. Ch. phys., t. 7, p. 540) de signaler cet excellent ouvrage de chimie organique de von Richter, dont la dernière édition, revue par les Professeurs Anschütz et Schrœter, est en cours de publication. Nous considérons donc que M. Gault a rendu un très grand service aux chimistes de langue française en en faisant paraître, presqu'en même temps, une très bonne traduction. Celle-ci sera sans doute très bien accueillie partout.

La publication d'un ouvrage de ce genre fait toucher du doigt les multiples inconvénients que présente l'édition d'ouvrages de ce genre dans les langues usuelles. Avec l'adoption d'une langue scientifique commune pour la chimie, on ne verrait pas des traités de cette importance rester pendant plus de trente ans sans pénétrer dans tous les milieux intéressés; on éviterait les frais considérables faits inutilement pour la traduction, l'impression et l'édition en plusieurs langues usuelles; enfin, la possibilité de tirer à un grand nombre d'exemplaires permettrait d'en abaisser considérablement le prix de vente et, par suite, d'en accélérer encore la diffusion.

Digitized by Google

Sidgwick (N.-V.) **The organic Chemistry of nitrogen.** (La Chimie organique de l'azote). *25×17, 415 p., The Clarendon Press, Oxford, 1910.* — Cet ouvrage reproduit des cours donnés, à Oxford, aux étudiants avancés; il est conçu surtout au point de vue didactique; la bibliographie n'y joue qu'un rôle secondaire bien que suffisant; par contre, une large place a été faite aux applications de la chimie physique aux problèmes de chimie organique. D'une manière générale, la documentation nous a paru très moderne; les travaux les plus récents sont toujours pris en considération. Cet ouvrage peut donc être recommandé comme fournissant une documentation très sérieuse et tout à fait en rapport avec les progrès de la science.

Sommerfeldt (E.). **Die Kristallgruppen.** (Les groupements cristallins). *23×16, 79 p., Th. Steinkopf, Dresden, 1911.* Petite plaquette donnant la description et les photographies des modèles matériels qui peuvent servir à illustrer la théorie de la structure cristalline; utile surtout aux étudiants peu familiarisés avec les notations mathématiques.

Stähler (A.). **Einführung in die anorganische Chemie.** (Introduction a la chimie inorganique). *507 p., J. J. Weber, Leipzig, 1910.* — Cet ouvrage s'adresse aux débutants et l'auteur a su lui donner un caractère essentiellement moderne; toutes les notions les plus importantes de la chimie physique sont heureusement introduites et présentées, à propos d'exemples concrets qui en facilitent grandement la compréhension. Il sera donc très certainement apprécié, non seulement des élèves mais aussi des maîtres, préoccupés de tenir leur enseignement à la hauteur des progrès de la science.

Thorpe (Sir Edward). **History of Chemistry.** (Histoire de la Chimie). *2 vol. 17×13, 148 et 152 p., Watts & Co, Londres, 1909 et 1910.* — Ces deux petits volumes constituent un abrégé de l'histoire de la Chimie; le premier s'arrête à l'année 1850; le second va de 1850 à 1910. Sous une forme aussi concise, il est certainement difficile, pour ne pas dire impossible, d'être complet; il est également difficile de proportionner chaque chapitre au gré des habitudes d'esprit de tous ses lecteurs. C'est dire que cette histoire abrégée de la Chimie n'échappera pas à certaines critiques; nous ne serions pas surpris, par exemple, que les chimistes organiciens trouvent la part qui leur a été faite un peu maigre; de même aussi telle ou telle école qui a l'habitude de pontifier. En ce qui nous concerne, nous avons été surtout frappé des belles qualités de cet ouvrage, de l'heureuse ordonnance du sujet, de la pondération avec laquelle la place qui convient est faite à la plupart des travaux importants, surtout pour la période moderne, de la méthode, de l'excellent esprit et de la modestie de l'auteur, dont les propres travaux sont à peine mentionnés. Nous sommes loin de telle histoire de la Chimie analysée ici même, il y a quelques années, dont l'auteur trouvait moyen de se citer plus de 20 fois. Aussi, sans être grand prophète, peut-on prédire un réel succès à ces deux petits volumes.

Treadwell (F. P.). **Chimie analytique.** *Tome I. Analyse qualitative, traduction française par S. Groscinny, 21×13, 580 p., Dunod & Pinat, Paris, 1910.* — Les leçons de chimie analytique professées à l'Ecole Polytechnique de Zurich par le Prof. Treadwell sont bien connues des analystes. Grâce à la très bonne traduction française que vient d'en faire paraître M. Groscinny — traduction précédée d'une intéressante préface de M. Urbain — elles deviendront plus accessibles

Digitized by Google

aux chimistes de langue française, auprès desquels elles obtiendront, certainement, un succès égal à celui qu'ont déjà trouvé les éditions publiées dans d'autres langues.

Walden (P.). **Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge.** (Les théories de la dissolution envisagées au point de vue historique). *25×17, 181 p., F. Enke, Stuttgart, 1910.*— La notion de dissolution est certes une des plus importantes de la chimie physique contemporaine; celle-ci lui doit, en grande partie, son développement actuel. Ce n'est cependant qu'à la suite d'un laborieux travail que cette notion a pris le sens beaucoup plus précis qu'elle possède aujourd'hui, alors même que bien des points sont encore obscurs. Retracer les phases successives de nos conceptions sur le phénomène de la dissolution, depuis l'époque la plus reculée jusqu'à nos jours, résumer les innombrables contributions expérimentales fournies de tous côtés en vue de la solution de ce problème, tel était le but que s'est proposé M. Walden en écrivant le livre que nous signalons ici. Il faut convenir qu'il s'est acquitté de cette tâche difficile avec une parfaite maîtrise du sujet; il y était d'ailleurs naturellement préparé par ses beaux travaux personnels dans ce domaine. Aussi la lecture de cette intéressante monographie, admirablement fouillée pour toute la partie bibliographique, tant ancienne que moderne, est-elle de celles que l'on peut recommander sans réserves.

Woker (G.). **Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.** (La catalyse; son rôle en chimie analytique). *Tome I, 26 × 17, 645 p., F. Enke, 1910, Stuttgart.* — L'étude des phénomènes catalytiques a repris, en ces dernières années, et à juste titre, une très grande importance. Le volume que lui consacre M. Woker, dans la collection Margosches relative à la chimie analytique, sera fort bien accueilli, non seulement des analystes, mais encore de tous les chimistes que le sujet peut intéresser. Ce volume constitue une sorte de traité général et donne un résumé très complet des travaux anciens et modernes. On y trouvera, en particulier, une bibliographie très soignée, une des plus complètes qui ait été publiée jusqu'à présent. Les principales questions traitées dans ce volume sont : les théories et les lois de la catalyse, les phénomènes voisins, la catalyse négative, le rôle des facteurs physiques, les influences exercées par la constitution chimique, etc. Le second volume est réservé aux applications à la chimie analytique.

Zenneck (J.). **Die Verwertung des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens.** (L'utilisation de l'azote atmosphérique au moyen de l'arc électrique). *23×16, 29 p., S. Hirsel, Leipzig, 1910.* — Conférence de vulgarisation faite par l'auteur, à la réunion de 1910 des naturalistes allemands, sans aucune donnée scientifique ou technique nouvelle; jolies reproductions photographiques sur papier glacé. P. G.

Digitized by Google

INDEX DES PÉRIODIQUES

I. Stoechiométrie.

Applebey, M.-P. Viscosité des solutions salines. Soc., t. 97, p. 2000-2025 (1910). Oxford.

Balke, C.-W. Poids atomique du tantale. Am. Soc., t. 32, p. 1127-1133 (1910). Urbana.

Baumhauer, H. Sur la double réfraction et la dispersion dans quelques platinocyanures doubles. Z. Kr., t. 44, p. 23-44 (1907). Fribourg en S.

Baumhauer, H. Recherches de cristallographie optique. Z. Kr., t. 47, p. 1-21 (1909). Fribourg en S.

Becquerel, H., Becquerel, J. et Kamerlingh Onnes, H. Sur la phosphorescence à très basses températures. Amst., t. 12, p. 76-88 (1909). Leyde.

Buckingham, E. La théorie du liquéfacteur de Hampson. Bul. Bureau of Standards, t. 6, p. 125-147 (1909). Washington.

Burgess, G. Estimation de la température du cuivre par les pyromètres optiques. Bul. Bureau of Standards, t. 6, p. 111-119 (1910). Washington.

Calcagni, G. Sur le lactate de béryllium. R. A. L., t. 19, 2e sem., p. 290-293 (1910). Rome. E.

Chick, F. et Wilsmore, N.-T.-M. Polymérisation du cétène. Soc., t. 97, p. 1978-2000 (1910). Londres. M.

Cohen, E. Sur les tables annuelles physico-chimiques. Chem. Weekblad., 1910, n° 3. Utrecht.

Cohen, E. et Kröner, J. L'allotropie du tellure. Chem. Weekblad., 1910, n° 3. Utrecht.

Cohen, E. et Olie, J. Volume atomique des modifications allotropiques à très basses températures. Amst., t. 12, p. 437-445 (1909). Leyde.

Cohen, J.-B. et Dudley, H.-W. Relation entre l'isomérie de position et l'activité optique. Partie VIII. Pouvoir rotatoire des éthers du menthyle des dérivés alkyloxy- et alkylamino- de l'acide benzoïque. Soc., t. 97, p. 1732-1751 (1910). Leeds.

Dawson, H.-M. Changements de volume dans la formation des solutions diluées, Soc., t. 97, p. 1896-1903 (1910). Leeds.

Dunstan, A.-E. et Mussell, A.-G. Viscosité de certaines amides. Soc., t. 97, p. 1935-1944 (1910). Londres.

Easley, C.-W. Le poids atomique du mercure. Am. Soc., t. 32, p. 1117-1126 (1910).

Faust. O. et Tammann, G. Une méthode de détermination des limites inférieure et supérieure d'élasticité. Z. ph. Ch., t. 75, p. 108-126 (1910). Göttingue.

Flint, W.-R. Recherches sur la complexité du tellure. Ch. N., t. 102, p. 193-195 et 201-202 et Z. an. Ch., t. 68, p. 251-262 (1910). New Haven (E.-U.).

Freundlich, H. Signification de l'absorption dans la précipitation des colloïdes en suspension. Z. Koll., t. 7, p. 193-195 (1910). M.

Digitized by Google

Gardner, H.-D., Perkin, W.-H. et Watson, H. Acides carboxyliques de la cyclohexanone et de quelques-uns de ses dérivés. Soc., t. 97, p. 1756-1772 (1910). Manchester.

Garver, M.-M. Sur la relation entre la pression osmotique et la pression intrinsèque des liquides. J. ph. Ch., t. 14, p. 651-664 (1910).

Gerbel, W. Sur quelques propriétés électriques et mécaniques des alliages de métaux nobles. Z. an. Ch., t. 69, p. 38-46 (1910). Hanau.

Getman, F.-H. Etude sur les tensions superficielles de quelques composés organiques non saturés. Am., t. 44, p. 145-158 (1910). Bryn Mawr.

Glascock, B.-L. Strontium métallique. Am. Soc., t. 32, p. 1222-1230 (1910). Philadelphie.

Graham, J.-I. Les spectres d'absorption de la vapeur de soufre à différentes températures et sous différentes pressions et leur relation avec la complexité moléculaire de cet élément. Pr. R. Soc., A., t. 84, p. 311-324 (1910).

Grossmann, H. et Landau, B. Etudes sur la dispersion rotatoire. Sur l'influence du dissolvant sur le pouvoir rotatoire du malate de méthyle. Z. ph. Ch., t. 75, p. 129-218 (1910).

Hantzsch, A. Sur l'isomérie équilibrée de l'éther acétacétique. B., t. 43, p. 3049-3076 (1910). Leipzig.

Herlitzka, A. Influence de la température sur l'indice de réfraction de l'albumine. Z. Koll., t. 7, p. 251-256 (1910). Turin.

Hildebrandt, J. Sur la couleur des solutions d'iode. Z. ph. Ch., t. 74, p. 679-682 (1910). Philadelphie.

Hill, A.-E. Inconstance du produit de solubilité. Am. Soc., t. 32, p. 1186-1193 (1910).

Homfray, Ida. Notice sur l'adsorption des gaz par le charbon de bois. Z. ph. Ch., t. 74, p. 687-688 (1910). Londres.

Kurnakow, N., Puschkin, N. et Senkowski, N. La conductibilité électrique et la dureté des alliages d'argent et de cuivre. Z. an. Ch., t. 68, p. 123-140 (1910). St-Pétersbourg. M.

Laar, J.-J. van. Sur l'état solide. Amst., t. 12, p. 26-42, 120-141 (1909).

Lenard, P., Kamerling Onnes, H. et Pauli, W.-E. Sulfures phosphorescents des terres alcalines à différentes températures et particulièrement à très basses températures. Amst., t. 12, p. 157-174 (1909).

Lewis, W.-C. Mc C. Sur l'autosorption (auto-adsorption). Z. Koll., t. 7, p. 197-205 (1910). Londres.

Liesegang, R. Sur la théorie de sursaturation de quelques réactions qui paraissent rythmiques. Z. ph. Ch., t. 75, p. 371-378 (1910).

Liesegang, R. Sur la maturation des émulsions d'halogénures d'argent. Z. ph. Ch., t. 75, p. 374-377 (1910). Francfort s. M.

Meldrum, A.-N. et Turner, W.-E.-S. Complexité moléculaire des amides dans différents dissolvants. Partie III. Amides en solution aqueuse. Soc., t. 97, p. 1805-1813 (1910). Sheffield et Manchester. M.

Meyer, R.-J. et Winter, H. Scandium. Ch. N., t. 102, p. 163-166 et 175-177 (1910).

Mills, J.-E. et Mac Rae, D. Energie de surface et tension superficielle. Am. Soc., t. 32, p. 1162-1176 (1910). Chapel Hill.

Mills, W.-H. et Bain, A.-M. Sels optiquement actifs de l'acide 4-oximinocyclohexanecarboxylique et configuration du groupe oximino. Soc., t. 97, p. 1866-1882 (1910). Londres.

Mond, L., Hirtz, H. et Cowar, M. Quelques nouveaux carbonyles métalliques. Z. an. Ch., t. 68, p. 207-219 (1910). Londres.

Noyes, A.-A et Stewart, M.-A. Les relations d'ionisation de l'acide sulfurique. Am. Soc., t. 32, p. 1133-1162 (1910). Boston. M. E.

Digitized by Google

Ostromisslensky, J. et Bergmann, A. Recherches sur l'isomérie des combinaisons complexes. Sur l'asymétrie des combinaisons complexes du platine. B., t. 43, p. 2768-2774 (1910). Moscou.

Paal, C. et Hohenegger, Ch. Adsorption de l'acétylène par le palladium colloïdal. B., t. 43, p. 2684-2692 (1910). Erlangen.

Paal, C. et Hohenegger, Ch. Adsorption de l'acétylène par le noir de palladium. B., t. 43, p. 2692-2694 (1910). Erlangen.

Palladino, P. Sur le poids absolu des corps élémentaires et dépendance de leurs propriétés chimiques et physiques du poids absolu et de la forme. M. S., t. 24, p. 482-523 (1910).

Parsons, C.-L. et Corson, H.-P. Solubilité du nitrate de baryum et de l'hydrate de baryum en présence l'un de l'autre. Am. Soc., t. 32, p. 1383-1387 (1910). Durham. M.

Parsons. C.-L. et Evans, W.-W. Phénomènes de diffusion des aluns. Am. Soc., t. 32, p. 1378-1383 (1910). M.

Parsons, C.-L. et Perkins, C.-L. Solubilité du nitrate de strontium et de l'hydrate de strontium en présence l'un de l'autre. Am. Soc., t. 32, p. 1387-1389 (1910). M.

Pawlow, P. Sur la question des méthodes d'études des problèmes de chimie capillaire. Z. Koll., t. 7, p. 265-267 (1910). Odessa.

Pfeiffer, P. Transformations des combinaisons éthyléniques stéréoisomères. B., t. 43, p. 3039-3048 (1910).

Pyman, F.-L. Tautomérie des glyoxalines et constitution de la pilocarpine. Soc., t. 97, p. 1814-1832 (1910). Dartford.

Rabe, P. et Roy, Ch. Sur la mutarotation et la conductibilité électrique chez les sucres. B., t. 43, p. 2964-2971 (1910). Jena.

Rapport annuel du Comité International des poids atomiques, 1911. Am. Soc., t. 32, p. 1113-1116, Soc., t. 97, p. 1861-1865, Ch. N., t. 102, p. 199-200 et Z. ph. Ch., t. 75, p. 378-381 (1910).

Rolla, L. Tensions de vapeur à basse température. Cim., t. 19, p. 318-328 (1910), Berlin.

Scarpa, O. Sur un problème et sur quelques expériences de diffusion. Cim., t. 20, p. 212-225 (1910). Naples.

Schmiedt, E. Influence de la pression sur la conductibilité électrolytique des solutions dans divers dissolvants. Z, ph. Ch., t. 75, p. 305-336 (1910). Göttingue. E.

Schmidt, G. Sur l'adsorption des solutions. Z. ph. Ch., t. 74, p. 689-737 (1910). Munster.

Schoep, A. Filtration des solutions colloïdales. Note sur un nouveau filtre. Bl. Belg., t. 24, p. 354-367 (1910).

Schoorl, N. Contributions à l'analyse microchimique. Fr., t. 46, 47 et 48 (1909). Utrecht.

Schwers, F. Nouvelles contributions à la connaissance des solutions. Variations de la densité des mélanges binaires avec la température. Z. ph. Ch., t. 75, p. 365-368 (1910). Liège.

Schwers, F. Nouvelles contributions à la connaissance des solutions. Relation entre la densité et la réfraction des mélanges binaires. Z. ph. Ch., t. 75, p. 357-365 (1910). Liège.

Smith, A. et Menzies, A.-W.-C. Etudes sur la tension de vapeur. III. Méthode statique pour déterminer les tensions de vapeur des solides et des liquides. Am. Soc., t. 32, p. 1412-1434 et W., t. 33, p. 971-978 (1910). Chicago.

Smith, A. et Menzies, A.-W.-C. Etudes sur la tension de vapeur. IV. Redétermination des tensions de vapeur du mercure de 250° à 435°. Am. Soc., t. 32, p. 1434-1447 et W., t. 33, p. 979-988 (1910). Chicago.

Digitized by Google

Smith, A. et Menzies, A.-W.-C. Etudes sur la tension de vapeur. V. Méthode dynamique pour mesurer les tensions de vapeur avec application au benzène et au chlorure d'ammonium. Am. Soc., t. 32, p. 1448-1458 et W., t. 33, p. 989-994 (1910). Chicago.

Smits, A. Sur des lignes régressives de point de fusion. Amst., t. 12, p. 227-230 (1909).

Sommerfeldt, E. Sur l'isomorphie des combinaisons du potassium et du sodium. Z. an. Ch., t. 69, p. 47-51 (1910). Tubingue.

Stephenson, H.-H. Volumes moléculaires des solides. Ch. N., t. 102, p. 178-180 et 187-189 (1910).

Svedberg, Th. Preuve des mouvements des molécules dissoutes tels qu'ils résultent de la théorie moléculaire cinétique. Z. ph. Ch., t. 74, p. 738-742 (1910). Upsal.

Thole, F. La viscosité des isomères. Z. ph. Ch., t. 74, p. 683-686 (1910). Londres.

Titoff, A. L'adsorption des gaz par le charbon. Z. ph. Ch., t. 74, p. 641-678 (1910). Moscou.

Tsakalotos, D. Quelques remarques sur les courbes de tension de vapeur. Z. ph. Ch., t. 74, p. 743-746 (1910).

Tyrer, D. Solubilités des substances organiques dans les dissolvants organiques. Contribution à la théorie de la solubilité. Soc., t. 97, p. 1778-1788 (1910). Manchester.

Urbain, G. Lutécium et néoytterbium ou cassiopium et aldebaranium. Z. an. Ch., t. 68, p. 236-242 (1910). Paris.

Vorländer, D. Propriétés des sels des acides organiques pendant la fusion. B., t. 43, p. 3120-3135 (1910). Halle.

Wahl, W. Contributions à la chimie des météorites. Z. an. Ch., t. 69. p. 52-96 (1910). Helsingfors.

Waidner, C. et Burgess, G. Thermomètre à résistance en platine pour les températures élevées. Bul. Bureau of Standards, t. 6, p. 150-229 (1910). Washington.

Waidner, G. et Burgess, G. Note sur l'échelle de température entre 100° et 500° centigrades. Bul. Bureau of Standard, t. 7, p. 1-10 (1910). Washington.

Walden, P. Quelques grandeurs moléculaires dans l'oxychlorure de phosphore utilisé comme dissolvant cryoscopique. Z. an. Ch., t. 68, p. 307-316 (1910). Riga.

Wedekind, E. Sur le siliciure de zirconium colloïdal. Z. Koll., t. 7, p. 249-251 (1910). Strasbourg.

Wedekind, E. et Wedekind, O. Un cas d'isomérie dans les combinaisons avec deux atomes d'azote asymétriques. B., t. 43, p. 2707-2719 (1910). Strasbourg.

Wegscheider, R. Sur la vaporisation du sel ammoniac. Z. ph. Ch., t. 75, p. 369-370 (1910). Vienne.

Weimarn, P.-P. von. Sur l'histoire de ma théorie de la vectorialité de la matière. Z. Koll., t. 7, p. 256-265 (1910). St-Pétersbourg.

Weninger, W. Les spectres d'absorption infra-rouges. Ph. Rev., t. 31, p. 388-420 (1910). Univ. de Wisconsin. M.

Wenz, W. Détermination de la vitesse du son dans la vapeur de potassium et monoatomicité de sa molécule. W., t. 33, p. 951-970 (1910). Marburg.

Wigand, A. La solubilité de la variété de soufre dite insoluble. Z. ph. Ch., t. 75, p. 235-241 (1910). Halle.

Wohler, L. et Spengel, A. Platine rouge analogue au pourpre d'or de Cassius. Z. Koll., t. 7, p. 243-249 (1910). Karlsruhe.

Wright, F. et Larsen, E. Le quartz considéré comme thermomètre géologique Z. an. Ch., t. 68, p. 338-369 (1910). Washington.

Digitized by Google

Zsigmondy, R. et Heyer, R. Sur la purification des colloïdes par dialyse. Z. an. Ch., t. 68, p. 169-188 (1910). Göttingue.

Voir aussi dans Electrochimie : Pochettino, Robertson; dans Thermochimie : Mie; dans Mécanique chimique : Biltz et Steiner, Cohen, Jæger, Kamerlingh Onnes, Smits, Smits et Witsenburg.

II. Electrochimie.

Arndt, K. Mesures de potentiel du fer rouillé. Met., t. 7, p. 627-637 (1910). Charlottenbourg.

Bourgerel, M. Etude sur les diaphragmes poreux employés dans l'électrolyse. M. S., t. 24, p. 74-79 (1910).

Cohen, E. et Kruyt, H. Thermodynamique des éléments normaux. Chem. Weekblad., 1910, n° 4. Utrecht. M.

Cohen, E. et Tombrock, W. Force électromotrice des amalgames de zinc. Amst., t. 12, p. 98-104 (1909). Utrecht.

Donnan, F. Le laboratoire Musspratt pour la Chimie physique et l'Electrochimie à l'Université de Liverpool. Z. El. ch., t. 16, p. 903-912 (1910). Liverpool.

Ercolini, G. Sur la polarisation des électrodes. Cim., t. 19, p. 363-374 (1910). Naples.

Fichter, F. et Tamm, W. Réduction électrolytique des sulfochlorures aromatiques. B., t. 42, p. 3032-3038 (1910). Bâle.

Fœrster, F. L'analyse électrolytique dans l'année 1909. Revue. Z. El. ch., t. 16, p. 826-837 (1910). Dresde.

Fœrster, F. Propriétés électrochimiques générales des métaux. Z. El. ch., t. 16, p. 980-997 (1910). Dresde.

Haber, F. et Holwech, W. Quelques essais sur la formation de l'oxyde d'azote à partir de l'air sous pression à l'aide de l'arc électrique. Z. El. ch., t. 16, p. 810-813 (1910). Carlsruhe.

Haber, F., Kœnig, A. et Platou, E. Sur la formation de l'oxyde d'azote dans l'arc à haute tension. Z. El. ch., t. 16, p. 789-796 (1910). Carlsruhe.

Haber, F. et Platou, E. Sur la formation de l'oxyde d'azote dans l'air au moyen de décharges électriques alternatives de grandes fréquences. Z. El. ch., t. 16, p. 796-803 (1910). Carlsruhe.

Holwech, W. et Kœnig, A. Rendement en oxyde d'azote dans la combustion de l'azote dans l'arc continu et refroidi. Z. El. ch., t. 16, p. 803-810 (1910). Carlsruhe.

Jouaust, M. Recherches faites au Laboratoire Central d'Electricité sur l'étalon de résistance et l'étalon de force électromotrice. Bul. Soc. Int. des Electriciens, mars 1910.

Kailan, A. Sur les étincelles aux électrodes dans l'électrolyse des sels fondus. Z. an. Ch., t. 68, p. 141-159 (1910). Charlottenbourg.

Kossonogow, J.-J. Etude de l'électrolyse avec l'ultramicroscope. Z. Koll., t. 7, p. 129-132 (1910).

Laporte, F. et Gorge, P. de la. Recherches effectuées au Laboratoire Central d'Electricité sur l'équivalent électrochimique de l'argent. Bul. Soc. Int. des Electriciens, mars 1910, p. 1-29.

Lewis, G.-N. et Kraus, C.-A. Potentiel de l'électrode de sodium. Am. Soc., t. 32, p. 1459-1468 (1910). Boston.

Neustadt, J. Les potentiels du chlore, du brome et de l'iode dans les alcools méthylique et éthylique. Z. El. ch., t. 16, p. 866-869 (1910). Carlsruhe.

Digitized by Google

Ostwald, Wo. Etude de l'électrolyse avec l'ultramicroscope. Z. Koll., t. 7, p. 132-155 (1910).

Pochettino, A. Sur la préparation des solutions colloïdales de sélénium Cim., t. 19, p. 335-344 (1910). S.

Pollitzer, F. Remarque sur la tonalité thermique de l'élément de Clark. Z. ph. Ch., t. 74, p. 748 (1910). Berlin. T.

Rasch, E. et Hinrichsen, F. Conductibilités électriques des isolateurs et leurs variations avec la température. Z. El. ch., t. 16, p. 873 (1910).

Reichinstein, D. Recherches oscillographiques sur quelques processus électrolytiques. Z. El. ch., t. 16, p. 916-944 (1910). Zurich.

Robertson, T.-B. Etudes sur l'électrochimie des protéines. III. Dissociation des sels d'ovomucoïde en solution d'alcalinité et d'acidité diverses. J. ph. Ch., t. 14, p. 709-718 (1910). M. S.

Schildbach, R. Propriétés électrochimiques du cobalt. Z. El. ch., t. 16, p. 967-979 (1910). Dresde.

Schoch, E.-P. et Randolph, C.-P. Anodes de fer et de nickel dans différents électrolytes. J. ph. Ch., t. 14, p. 719-737 (1910). Univ. du Texas.

Streintz. F. Migration des ions dans le voltamètre à eau. Z. El. ch., t. 16, p. 980 (1910).

Thomas, F. Essais d'obtention du zinc à l'état liquide directement à partir de la blende. Met., t. 7, p. 706-710 (1910). Aix-la-Chapelle.

Voir aussi dans Stoechiométrie : Calcagni, Noyes et Stewart, Schmidt; dans Thermochimie : Mie; dans Mécanique chimique : Bernouilli, Fedotieff.

III. Thermochimie.

Du Bois, H.-E.-J.-G. et Honda, K. Propriétés thermomagnétiques des éléments. Amst., t. 12, p. 596-602 (1910).

Kailan, A. et Jahn, S. Contributions à la connaissance de l'ozone. Sur la chaleur de décomposition de l'ozone. Z. an. Ch., t. 68, p. 243-250 (1910). Charlottenbourg.

Mie, G. Hydratation et chaleur moléculaire des ions dans des solutions aqueuses très étendues. W., t. 33, p. 381-399 (1910). Greifswald. M. S. E.

Richards, T.-W., Rowe, A.-W. et Burgess, L.-L. Détermination adiabatique des chaleurs de dissolution des métaux dans les acides. Am. Soc., t. 32, p. 1176-1186 (1910). Harvard Univ.

Weston, F.-E. et Ellis, H.-R. Réactions thermiques dans le vide. Ch. N., t. 102, p. 160-162 et 169-171 (1910). M.

Wrede, F. Sur la détermination de la chaleur de combustion par la bombe calorimétrique en utilisant le thermomètre à résistance de platine. Z. ph. Ch., t. 75, p. 81-94 (1910). Berlin.

Voir aussi dans Electrochimie : Pollitzer; dans Mécanique chimique : Bernouilli, Kammerlingh Onnes.

IV. Radiochimie.

Brochet, A. La radioactivité des sources thermales de Plombières et des Vosges. A. Mines, t. 17, p. 437-477 (1910).

Büchner, E.-H. Sur la radioactivité des composés du rubidium. Amst., t. 12, p. 154-157 (1909).

Digitized by Google

Curie, Mme P. et Debierne, A. Radium métallique. Ch. N., t. 102, p. 175 (1910).

Ebler, E. Essais de préparation du radium métallique. B., t. 43, p. 2613-2618 (1910). Heidelberg.

Pacini, D. Sur les produits du radium et du thorium dans l'atmosphère. Cim., t. 19, p. 345-357 (1910). Rome.

Southerns, L. Détermination du rapport de la masse au poids pour une substance radioactive. Pr. R. Soc., A., t. 84, p. 325-344 (1910). Cambridge.

Strutt, R.-J. Sur la teneur en radium du basalte. Pr. R. Soc., A., t. 84, p. 377-379 (1910). Londres.

Strutt, R.-J. Mesure sur la teneur en hélium de la thorianite et de la pitchblende avec une estimation minimale de leur ancienneté. Pr. R. Soc., A., t. 84, p. 379-388 (1910). Londres.

Weelock, F.-E. Sur la nature de l'ionisation produite par les rayons α. Am. J. Sc, t. 30, p. 234-255 (1910). Yale Univ.

V. Photochimie.

Bancroft, W.-D. La plaque photographique. J. ph. Ch., t. 14, p 620-650 (1910). Cornell Univ.

Gibbs, R.-C. Action de la température sur la fluorescence et l'absorption. Ph. Rev., t. 31, p. 463-488 (1910). Cornell Univ.

Mascarelli, L. Action de la lumière sur l'aldéhyde benzoïque en présence d'iode. R A. L., t. 19, 2me sem., p. 300-302 (1910). Bologne.

Nichols, E.-L. et Merritt, E. Etudes sur la luminescence. Absorption des solutions alcooliques d'éosine et de résorufine. Ph. Rev., t. 31, p. 376-380 (1910)

Nichols, E.-L. et Merritt, E. Pouvoir excitant spécifique des différentes longueurs d'onde du spectre visible dans le cas de la fluorescence de l'éosine et de la résorufine. Ph. Rev., t. 31, p. 381-387 (1910).

Padoa, M. et Santi, L. Sur la préparation et la phototropie de quelques osazones. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 302-307 (1910). Bologne.

Perley, G. A. Expériences sur la solarisation. J. ph. Ch., t. 14, p. 685-708 (1910) Cornell Univ.

Plotnikow, J. Etudes photochimiques. Oxydation de l'iodoforme par l'oxygène. Z. ph. Ch., t. 75, p. 337-356 (1910). Moscou. M.

Smits, A. Sur les équilibres photochimiques et électrochimiques. Amst., t. 12, p. 356-359 (1909). Amsterdam.

Stobbe, H. et Wilson, F.-J Action de la lumière sur les pipéronylidèneacétones et sur d'autres cétones non saturées. Soc., t. 97, p. 1722-1725 (1910). Glasgow et Leipzig.

Waggoner, C.-W. Quelques sels phosphorescents de cadmium avec le sodium Ph. Rev., t. 31, p. 358-366 (1910). Univ. de Virginie.

Zeller, C.-A. Etude de la phosphorescence de peu de durée de certains composés. Ph. Rev., t. 31, p. 367-375 (1910). Cornell Univ.

VI. Mécanique chimique.

Allen, E. et Clément, J. Le rôle de l'eau dans la treonolite et dans certains autres minéraux. Z. an. Ch., t. 68, p. 317-337 (1910). Washington.

Audström, V. Contribution à la connaissance de la rouille du fer. Z. an. Ch., t. 69, p. 10-21 (1910). Helsingfors.

Digitized by Google

Bernouilli, A.-L. Les forces thermiques des solutions solides de métaux et la loi de Schenck. W., t. 33, p. 690-706 (1910). E. T.

Biltz, W. et Steiner, H. Sur l'adsorption anormale. Z. Koll., t. 7, p. 113-122 (1910). Clausthal. S.

Blome, H. Contributions à la connaissance de la constitution des scories de Thomas. Met., t. 7, p. 660-667 (1910). Berlin.

Bodenstein, M. et Karo, W. La combustion lente du soufre. Z. ph. Ch., t. 75, p. 30-47 (1910). Hanovre et Berlin.

Bodenstein, M. et Susuki, T. La tension de dissociation du sulfate ferrique. Z. El. ch., t. 16, p. 912-916 (1910).

Bonner, W.-D. Détermination expérimentale des courbes binodales, des points de plissements et des lignes d'attache dans 50 systèmes, composés chacun d'eau et de deux liquides organiques. J. ph. Ch., t. 14, p. 738-789 (1910). Toronto.

Borchers, F. Sur les propriétés du borax vis-à-vis des sels de zinc en solution aqueuse. Z. an. Ch , t. 68, p. 269-291 (1910).

Bornemann, K. Le système nickel-soufre. Met., t. 7, p. 667-674 (1910). Aix-la-Chapelle.

Bruni, G. et Quercigh, E. Sur le diagramme d'état des alliages de cadmium et d'argent Z. an. Ch., t. 68, p. 198-206 (1910). Padoue.

Bruni, G., Sandonnini, C. et Quercigh, E. Sur les alliages ternaires de magnésium, zinc et cadmium. Z. an. Ch., t. 68, p. 73-90 (1910). Padoue.

Cambi, L. Sur le monosulfure de silicium. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 294-300 (1910). Milan.

Cohen, E. Recherches physico-chimiques sur les maladies contagieuses des métaux. El. ch. Z., t. 17, p. 181-185 (1910). S.

Cohen, E. et Inouye, K. Etudes piézochimiques. Thermodynamique de l'élément de transformation soumis à la compression. Z. ph. Ch., t. 75, p. 219-231 (1910).

Cohen, E. et Inouye, K. Contributions à la connaissance des amalgames de zinc. Chem. Weekblad., 1909, n° 47. Utrecht.

Cohen, E., Inouye, K. et Euwen, C. Etudes piézochimiques. La variation du point de transformation avec la pression. Z. ph. Ch., t. 75, p. 1-29 (1910). Utrecht.

Cohen, E., Inouye, K. et Euwen, C. Etudes piézochimiques. Influence de la pression sur la solubilité. Z. ph Ch., t. 75, p. 257-304 (1910). Utrecht.

D'Ans, J. et Schreiner, O. Les systèmes ternaires alcali-acide phosphorique-eau. Z. ph. Ch., t. 75, p. 95-107 (1910).

Donnan, F.-G. et Potts, H.-E. Sur l'émulsion d'huiles hydrocarbonées par des solutions aqueuses de sels d'acides gras. Z. Koll., t. 7, p. 208-214 (1910). Liverpool.

Drushel, W.-A. et Hill, J.-W. Hydrolyse des esters des acides halogénés substitués. Am J. Sc., t. 30, p. 72-78 (1910). Yale Univ.

Dutilh, H. Sur le racémisme partiel Amst., t. 12, p. 393-400 (1909). Utrecht.

Fayans, K. Sur la spécificité stéréochimique des catalyseurs. Z. ph. Ch., t. 75, p. 232-234 (1910).

Fedotieff, P. La réaction de formation de l'iodure cuivreux considérée au point de vue physico-chimique. Z. an. Ch., t. 69, p. 22-37 (1910). St-Pétersbourg. E.

Fischer, H.-W. et Brieger, E. Observations ultramicroscopiques sur l'hydrolyse du sublimé. Z. Koll., t. 7, p. 196-197 (1910). Breslau.

Freundlich, H. Sur la diminution de la vitesse de cristallisation par l'addition de corps étrangers. Z. ph. Ch., t. 75, p. 245-256 (1910). Leipzig.

Herz, W. Sur les équilibres dans l'action de la lessive de potasse sur les chlorure et bromure de mercure. Z. an. Ch., t. 68, p. 165-168 (1910). Breslau.

Digitized by Google

Herz, W. Equilibres dans la précipitation de l'hydrate de plomb. Z. an. Ch., t. 68, p. 421-424 (1910). Breslau.

Herz, W. et Kurzer, A. La loi de partage dans les mélanges de dissolvant. Z. El. ch., t. 16, p. 869-872 (1910). Breslau.

Isaac, F. Cristallisation spontanée et courbe de point de fusion des mélanges de deux substances qui forment des mélanges cristallins et qui possèdent un point de congélation minimal ou eutectique. Mélanges d'azobenzène et de benzylaniline. Pr. R. Soc., A., t. 84, p. 344-369 (1910). Oxford.

Jaeger, F.-M. Etudes sur le tellure. Action mutuelle des éléments soufre et tellure. Amst., t. 12, p. 602-617 (1910). Groningue. S.

Kamerlingh Onnes, H. Isothermes des gaz monoatomiques et de leurs mélanges binaires. Chiffres concernant le néon et l'hélium. Amst., t. 12, p. 175-178 (1909). Leyde. S. T.

Karandeiff, B. Sur les systèmes binaires du métasilicate de chaux avec les fluorure et chlorure de calcium. Z. an. Ch., t. 68, p. 188-197 (1910). Göttingue.

Kolayashi, M. Sur les alliages du tellure avec le cadmium et l'étain. Z. an. Ch., t. 69, p. 1-10 (1910). Kyoto.

Krohnke, O. Recherches micrographiques sur la fonte à l'état graphitoïde. Met., t. 7, p. 674-679 (1910). Berlin.

Kruyt, H.-R. L'équilibre solide-liquide-gaz dans les systèmes binaires qui présentent des mélanges de cristaux. Amst., t. 12, p. 537-545 (1910). Utrecht.

Matweieff, M. Sur la nature des scories interposées dans l'acier Thomas. Rev. Mét., t. 7, p. 848-858 (1910).

Müller, W. Vitesse de transformation des bases oxonium, des bases colorantes et des nitriles colorés dans les bases carbinols et les leuconitriles. B., t. 43, p. 2609-2613 (1910). Mulhouse.

Le Chatelier, H. De l'origine de l'hydrogène dans les gaz des hauts fourneaux. Rev. Mét., t. 7, p. 845-847 (1910).

Parravano, N. et Viviani, E. Le système ternaire cuivre, antimoine, bismuth. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 343-349 (1910).

Pawlow, P. La règle générale des phases et son application aux systèmes capillaires de la chimie. Z. ph. Ch., t. 75, p. 48-74 (1910).

Pellini, G. et Quercigh, E. Les tellurures de sodium. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 350-356 (1910). Padoue.

Pier, M. Chaleurs spécifiques et équilibres gazeux déterminés à l'aide d'explosions. Z. El. ch., t. 16, p. 897-903 (1910). Berlin.

Oechsner de Coninck, W. Action de l'azotate de lithium sur les carbonates insolubles. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 332-334. Montpellier.

Oechsner de Coninck, W. Action du carbonate de sodium sur quelques carbonates insolubles. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 512-515. Montpellier.

Oechsner de Coninck, W. Action de quelques hydracides sur l'amidon. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 515-517. Montpellier.

Portevin, M.-A. Sur la cémentation par les gaz. Rev. Mét., t. 7, p. 859-885 (1910).

Quercigh, E. Sur le diagramme d'état des alliages argent-sodium. Z. an. Ch., t. 68, p. 301-306 (1910). Padoue.

Raffo, M. et Pieroni, A. Sur la vitesse de réaction entre le soufre colloïdal et le sulfate d'argent. Z. Koll., t. 7, p. 158-160 (1910). Bologne.

Scheffer, F.-E.-C. Sur les équilibres hétérogènes des composés dissociés. Amst., t. 12, p. 257-265 (1909).

Schmidlin, J. et Lang, R. Contributions à la théorie des réactions organiques. Combinaisons moléculaires comme premier stade dans les condensations. B., t. 43, p. 2806-2821 (1910). Zurich.

Digitized by Google

Schols, Ch. Influence du silicium sur la solubilité maximale du carbure de fer dans le fer γ. Met., t. 7, p. 644-646 (1910). Aix-la-Chapelle.

Shepherd, S. et Rankin, G. Les systèmes binaires constitués par l'alumine avec l'acide silicique, la chaux, le calcaire et la magnésie. Z. an. Ch., t. 68, p. 370-420 (1910). Washington.

Smits, A. La représentation dans l'espace PTX du système éther-anthraquinone. Amst., t. 12, p. 231-233 (1909). Amsterdam.

Smits, A. Théorie nouvelle du phénomène d'allotropie. Amst., t. 12, p. 763-774 (1910). Amsterdam. S.

Smits, A. et Postma, S. Sur les composés de l'ammoniaque et de l'eau. Amst., t. 12, p. 186-188 (1909). Amsterdam.

Smits, A. et Witsenburg, E.-C. Sur les phénomènes qui se produisent quand, dans un système ternaire, la surface de plissement rencontre la surface à trois phases. Amst., t. 12, p. 182-186 (1909). Amsterdam. S.

Smits, A. et Wuite, J.-P. Sur le système eau et sulfate de sodium. Amst., t. 12, p. 244-257 (1909). Amsterdam.

Starck, G. et Bodenstein, M. La dissociation de la vapeur d'iode. Z. El. ch., t. 16, p. 961-966 (1910). Hanovre.

Tammann, G. Les conditions de stabilité des deux variétés cristallines du phénol. Z. ph. Ch., t. 75, p. 75-80 (1910). Göttingue.

Thiel, A. et Keller, K. Sur les propriétés du fer vis-à-vis des solutions de sels stanneux. Z. an. Ch., t. 68, p. 220-235 (1910). Münster.

Thompson, M. de K. et Lombard, R.-H. Equilibre du système carbure de calcium, cyanamide de calcium, carbone, azote. Met. ch. Eng., t. 8, p. 617-620 (1910).

Timmermans, J. et Kohnstamm, P. Influence de la pression sur la miscibilité de deux liquides. Amst., t. 12, p. 234-244 (1909). Amsterdam.

Vries, Ot. de. Sur la réduction anormale d'un composé nitré aromatique avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique et un cas intéressant de dimorphisme. Amst., t. 12, p. 305-306 (1909).

Weimarn, P.-P. von. Sur la systématique des systèmes dispersés. Z. Koll., t. 7, p. 155-157 (1910). St-Pétersbourg.

Weimarn, P.-P. von. Intéressants exemples de systèmes dispersés composés. Z. Koll., t. 7, p. 157-159 (1910). St-Pétersbourg.

Weimarn, P.-P. von. Influence du degré de dispersité d'un cristal solide sur sa température de fusion. Z. Koll., t. 7, p. 205-208 (1910). St-Pétersbourg.

Wolokitin, A. Formation de l'oxyde d'azote dans la combustion de l'hydrogène. Z. El. ch., t. 16, p. 814-826 (1910). Carlsruhe.

Voir aussi dans Stoechiométrie : Chick et Wilsmore, Freundlich, Meldrum et Turner, Noyes et Stewart, Parsons et Corson, Parsons et Evans, Parsons et Perkins, Weniger; dans Electrochimie : Cohen et Kruyt, Robertson ; dans Thermochimie : Mie, Weston et Ellis ; dans Photochimie : Plotnikow.

E. Briner et Th. Renard.

Digitized by Google

NÉCROLOGIES

JULIUS WILHELM BRUHL

13 février 1850 - 5 février 1911.

Le Professeur J.-W. Brühl, né à Varsovie en 1850, avait poursuivi ses études à Zurich, à Berlin, à Aix-la-Chapelle et à Göttingen. En 1875 il entrait comme assistant au laboratoire du Professeur Landolt, à Aix-la-Chapelle, qui y étudiait, en même temps que Dale et Gladstone, en Angleterre, les relations entre la constitution chimique et le pouvoir réfringent des liquides organiques. Brühl se voua complètement à ces études, qu'il poursuivit ensuite seul à Lemberg où il enseigna pendant quelques années, puis à Heidelberg où il avait été nommé professeur honoraire en 1889.

Grâce à cet effort opiniâtre, Brühl est parvenu à dégager les relations fondamentales qui font de la mesure des pouvoirs réfringents une méthode précieuse de contrôle en chimie organique et dont les résultats généraux sont connus sous le nom de Spectrochimie; il en a donné un résumé très remarqué dans une conférence à la Royal Institution à Londres en 1905.

Indépendamment de cette œuvre importante, à laquelle son nom restera attaché, et malgré une santé délicate, l'obligeant à des ménagements, Brühl a poursuivi avec succès la publication du grand traité de chimie de Roscoe et Schorlemmer, interrompue par la mort prématurée de Schorlemmer. Avec la collaboration de E. Hjelti et O. Aschau, il a mené à bien cette œuvre importante (1896 à 1901).

P. G.

Digitized by Google

JACOBUS HENDRICUS VAN'T HOFF

30 août 1852 — 1 mars 1911.

La Chimie physique contemporaine vient de perdre un de ses représentants les plus autorisés, le professeur J. H. van't Hoff, décédé à Steglitz, près de Berlin, à l'âge de 59 ans.

Né en 1852 à Rotterdam, où son père exerçait la profession de médecin, van't Hoff avait poursuivi ses études supérieures au Polytechnicum de Delft, à l'Université de Leiden (1871), puis au laboratoire de Kekulé, à Bonn (1872), au laboratoire de Wurtz, à Paris (1873), pour se fixer ensuite à Utrecht, où il enseigna d'abord la physique pendant deux ans à l'école vétérinaire de cette ville. En 1878, il était nommé à l'Université d'Amsterdam où il occupa la chaire de chimie, de minéralogie et de géologie. Après avoir décliné deux appels des Universités de Leipzig et de Berlin, il se décidait cependant à se fixer dans cette dernière ville, à la suite d'une vocation très flatteuse que lui adressait l'Académie des Sciences de Prusse. Pendant 18 ans à Amsterdam et pendant 14 ans à Berlin, il n'a jamais dirigé qu'un laboratoire restreint; mais il a néanmoins formé un assez grand nombre d'élèves dont plusieurs occupent aujourd'hui des positions considérables dans la science.

L'œuvre de van't Hoff est trop connue pour qu'il soit nécessaire de la résumer ici. Nous nous bornerons donc à en marquer quelques-uns des caractères essentiels.

Elle débute par des travaux relatifs à la chimie organique. C'est à l'âge de 22 ans, à son retour de Paris que van't Hoff publia, comme étudiant, son « Essai de formules atomiques à trois dimensions » (en hollandais), reproduit dans le Bulletin de la Société Chimique de la même année (1874) où venait de paraître, de façon complètement indépendante, le non moins remarquable mémoire de Le Bel sur le même sujet. Peu après, dans une brochure éditée sous un titre qui devait faire fortune « La chimie dans l'espace » (mai 1875), van't Hoff effectuait en quelque sorte la synthèse des points de vue des deux auteurs et jetait ainsi les bases de ce qui est devenu la Stéréochimie. Si la première publication de 1874 présente encore quelques flottements, rectifiés dans celle de 1875, on reste néanmoins frappé, à la lecture de cette œuvre de jeunesse, de la profonde originalité de vues et de la précocité extraordinaire du jeune savant; ce sont là des caractères bien connus de l'intelligence de génie. Jusqu'à la fin van't Hoff est revenu avec une prédilection marquée sur ces sujets de Stéréochimie; il a publié plusieurs éditions de sa « Chimie dans l'espace », la dernière en 1908.

Cette même originalité se retrouve dans un ouvrage de la même époque, beaucoup moins connu cependant, « Ansichten über die organische Chemie » (1877 à 1881) dont l'importance apparaîtra plus grande encore lorsque la chimie organique aura achevé l'évolution dans laquelle elle est actuellement engagée.

Digitized by Google

Avec ses « Etudes de dynamique chimique » (1884), ce sont les bases de la mécanique chimique qui sont abordées. Van't Hoff est ainsi conduit à formuler et à vérifier le principe de l'équilibre mobile, généralisé plus tard par Le Chatelier. Puis il aborde la théorie des solutions, qu'il transforme complètement par une extension de la loi d'Avogadro et par l'application de la thermodynamique. Il coordonne ainsi dans une synthèse magistrale les résultats obtenus séparément par de nombreux expérimentateurs : Pfeffers et de Vries, Soret, Raoult, Beckmann, Arrhenius, Berthelot, Goldberg et Waage, etc., et ouvre ainsi la voie aux travaux sur la dissociation électrolytique que les théories d'Arrhenius devaient vivifier si profondément.

Enfin, depuis son établissement à Berlin, van't Hoff entreprend des recherches systématiques sur la « formation des dépôts salins d'origine océanique », résumées par lui en 1909, qui donnent une haute idée de la puissance et de la pénétration avec laquelle il était capable de se vouer à une tâche donnée. C'est de la même époque que date la publication de ses « Leçons de chimie physique et théorique », — véritable modèle du genre — traduites en plusieurs langues. En dernier lieu il avait abordé le sujet de la chimie des enzymes.

On a fait remarquer parfois que plusieurs des conceptions de van't Hoff étaient, en quelque sorte, dans l'air au moment où certains de ses travaux les plus importants ont paru : par exemple, des considérations spatiales sur la structure moléculaire des corps sont développées dans des mémoires antérieurs aux études sur le carbone asymétrique (Pasteur, Wislicenus, etc.); de même aussi l'analogie entre l'état dissous et l'état gazeux avait été signalée, avec plusieurs de ses conséquences, déjà en 1870 (Rosenstheil, C. R. 1870). Ce sont là des antériorités comme on en trouve à toute œuvre marquante de l'esprit humain. Elles font évidemment grand honneur à ces précurseurs; mais elles ne diminuent pas non plus le mérite de ceux qui les ont définitivement imposées, tant il est vrai que l'homme de génie n'est pas exclusivement celui qui découvre une idée, mais aussi bien celui qui sait la préciser, en tirer toutes les conséquences et lui donner la vie sans laquelle elle resterait lettre morte. C'est ce que l'on a bien compris dans le monde scientifique lorsqu'il s'est agi de juger l'œuvre de van't Hoff, dont la grande portée a été consacrée par de nombreuses distinctions honorifiques, notamment par l'attribution du premier prix Nobel de Chimie en 1901. Cette désignation fut approuvée partout sans réserve, d'autant plus que tous ceux qui avaient appris à connaître l'homme à côté du savant, avaient pu apprécier en lui sa haute probité scientifique, sa grande délicatesse de sentiments, ainsi que toutes les belles qualités du caractère, naturel parfait, esprit enjoué et fin, bienveillance innée, qui donnent tant de charme aux rapports de la vie et doublent la valeur de l'homme de science.

P. G.

Digitized by Google

COMPLEXITÉ MOLÉCULAIRE DANS L'ÉTAT LIQUIDE

PAR. M.

PH.-A. GUYE.

Dans une note récente, MM. W.-E.-S. Turner et E.-W. Merry[1] ont résumé les résultats de mesures de tension superficielle, exécutées sur 35 composés organiques azotés. Je me permettrai de présenter quelques observations qui me sont suggérées par la lecture de ce travail.

I. En ce qui concerne d'abord les mesures, ces auteurs ont retrouvé, pour quelques liquides qui avaient été étudiés à Genève, dans mon laboratoire, des résultats qui concordent généralement bien avec ceux que nous avions observés. Avec le phényluréthane, cependant, les résultats sont très différents. N'ayant plus à notre disposition l'échantillon qui avait servi à nos mesures nous n'avons pas été à même de les répéter.

On peut d'ailleurs se demander si une différence provient du mode d'opérer : MM. Turner et Merry ont effectué leurs mesures à l'air libre; les nôtres avaient été faites dans le vide. Nous avons bien constaté ultérieurement[2], que les deux méthodes donnent en général des résultats concordants. Cependant un travail exécuté récemment dans mon laboratoire[3], a montré qu'en ce qui concerne la diphénylamine, — corps évidemment oxydable, il est vrai, — les résultats sont très différents suivant

[1] TURNER et MERRY, J. Chem. Soc., t. 97, p. 2069 (1910).
[2] RENARD et GUYE, J. Ch. phys., t. 5, p. 97 (1907).
[3] PRZYLUSKA, J. Ch. phys., t. 7, p. 511 (1909).

Digitized by Google

le mode d'opérer; entre 77° et 277° on obtient, à l'air libre, pour la hauteur h d'ascension capillaire, à températures croissantes, des nombres passant par un maximum, ce qui est tout à fait anormal, tandis qu'en opérant dans le vide les valeurs de h sont normalement décroissantes (loc. cit., p. 521 et 523). En outre, les mesures dans le vide conduisent à des valeurs de k voisines de 2,23, donc presque normales, au lieu de 2,5 à 2,6, nombres obtenus par MM. Turner et Merry en opérant à l'air libre; il est vrai que l'échantillon de diphénylamine étudié à Genève avait été soigneusement purifié avant les expériences.

Lors donc que l'on trouve, en opérant à l'air libre, des valeurs de k nettement trop élevées, il est désirable de compléter les mesures en opérant aussi dans le vide, méthode à laquelle on doit accorder, en cas de doute, le maximum de confiance.

Comme cause d'anomalie, non encore signalée, et pouvant se produire lorsqu'on mesure les tensions superficielles à l'air libre, il faut prendre en considération la solubilité de l'air dans certains liquides étudiés; celle-ci est faible dans les liquides à points d'ébullition peu élevés; elle doit être plus grande dans des liquides aussi peu volatiles que la diphénylamine, la dibenzylamine, la tribenzylamine. C'est pourquoi l'étude de ces liquides, par les deux méthodes, serait désirable. Ce n'est qu'à cette condition qu'on peut être certain de l'existence réelle de valeurs du coefficient k supérieures à la valeur moyenne 2,12 de Ramsay et Shields.

Enfin, pour compléter la liste des composés trivalents de l'azote, étudiés par Turner et Merry, il convient de rappeler les 8 oximes organiques, étudiées antérieurement par MM. Dutoit et Fath [1], dont les coefficients k sont généralement compris entre 1,36 et 1,76 et qui ont par conséquent, toutes, les caractères de liquides fortement associés.

[1] Dutoit et Fath, J. Ch. phys., t. 1, p. 374 (1903).

Digitized by Google

II. En ce qui concerne l'interprétation des résultats, quelques remarques me semblent aussi nécessaires.

Tout d'abord, MM. Turner et Merry sont conduits à cette conclusion qu'en opposition aux conclusions formulées par nous dès l'année 1901, l'association dans les liquides serait due plutôt à des forces électriques qu'à des forces chimiques[1].

Je ne conçois pas de différence sérieuse entre les deux points de vue, si l'on admet, comme cela est à peu près établi aujourd'hui, que les forces chimiques ont pour origine des attractions et répulsions électriques intramoléculaires[2]. En attribuant l'association dans les liquides à des causes chimiques et non physiques, nous avons voulu simplement affirmer que les molécules associées doivent leur stabilité aux mêmes causes que les molécules non associées; c'est précisément pour accuser ce caractère que nous avons toujours employé, au début, le terme de « polymérisation moléculaire » pour désigner ce que l'on appelle généralement aujourd'hui « association moléculaire ». J'ai d'ailleurs montré récemment[3] que l'on peut calculer assez exactement le degré d'association dans la phase liquide lorsqu'on connaît le degré d'association dans la phase gazeuse à la même température, et cela par la simple application de la loi des masses actives. C'est certainement là une preuve très caractéristique de l'origine chimique (dans le sens général du mot) des forces qui assurent la stabilité d'une molécule associée, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à des forces hypothétiques nouvelles, électriques ou autres.

Un second point à examiner concerne les valeurs élevées de k obtenues par MM. Turner et Merry, qui viennent confirmer

[1] Guye et Baud, Comptes Rendus, t. 132, p. 1555 (1901); voir surtout le mémoire détaillé : Arch. Sc. phys. nat. (4), t. 11, p. 449 et 537 (1901).

[2] J'ai résumé récemment ce point de vue de façon élémentaire dans une conférence à la Société Helvétique des Sciences naturelles (Verhandlungen d. Schw. Naturforsch. Gesellschaft, Bâle 1910, p. 188 à 198).

[3] Guye, Trans. of the Faraday Society, t. 6, p. 12 (1910).

Digitized by Google

des observations analogues faites dans mon laboratoire. Au cours de recherches antérieures avec Miss Homfray[1], nous avions envisagé, comme une hypothèse possible pour les expliquer, la dissociation d'un certain nombre de molécules dans la phase liquide. Dans le travail récent cité plus haut (Trans. Faraday Society), une restriction importante a été apportée à cette hypothèse; il est utile de la rappeler, à savoir : *par la mesure des tensions superficielles nous ne déterminons pas, en toute rigueur, le poids moléculaire dans la phase liquide, mais seulement dans la couche superficielle* (loc. cit., p. 10), cette restriction, déjà faite par quelques auteurs, notamment par Dutoit, explique certains désaccords observés entre les diverses méthodes employées pour déterminer le poids moléculaire des liquides. Dans la couche superficielle, le liquide est beaucoup plus fortement comprimé que dans l'intérieur de la masse liquide. Si la compression favorise la polymérisation, celle-ci sera donc plus grande dans la couche superficielle que dans la masse liquide, ce qui est confirmé par la comparaison des valeurs du coefficient d'association déterminées, sur les mêmes liquides, par les mesures de tensions superficielles (méthode Ramsay et Shields) ou par les mesures de volume moléculaire (méthode de Traube); les premières sont généralement supérieures aux secondes.

Si, au contraire, la compression favorise une dissociation, celle-ci sera plus grande dans la couche superficielle que dans la masse intérieure liquide. Il pourra même arriver qu'elle soit appréciable dans la couche superficielle, et négligeable dans la masse liquide. C'est probablement ce qui se produit avec les éthers maliques étudiés à Genève, puisque ces éthers peuvent être distillés, sous pression réduite, sans décomposition appré-

[1] Homfray et Guye, J. Ch. phys., t. 1, p. 505 (1903). A propos des éthers maliques, Turner et Merry indiquent que Kurbatoff et Elisdeff (J. Russ. phys. chem. Soc., 41, 1422) auraient montré que, d'après la règle de Trounton, ces éthers sont normaux. C'est là une confusion; les éthers étudiés par les deux savants russes sont ceux de l'acide malonique et non pas de l'acide malique.

Digitized by Google

ciable, et sont donc stables dans ces conditions à l'état de vapeur; la dissociation ne se produit alors que dans une infime partie du liquide, c'est-à-dire dans la couche superficielle, dont l'épaisseur est d'un ordre de grandeur égal à 50 à 100 $\mu\mu$. suivant les auteurs.

Il est certain qu'à première vue il semble contraire aux idées reçues que la compression puisse provoquer une dissociation dans un liquide. A cela, on peut répondre que les pressions dans la couche superficielle des liquides, se chiffrent par centaines et milliers d'atmosphères et ne sont donc pas comparables aux pressions de quelques atmosphères avec lesquelles on a l'habitude de raisonner. D'autre part le phénomène de dissociation, sous l'action de la pression, est difficilement compatible avec le principe de l'équilibre mobile de Le Chatelier-Van't Hoff. En effet, lorsqu'on comprime, à température constante, un système chimique en équilibre, celui-ci doit tendre à réagir dans le sens correspondant à une diminution de volume, tandis que la dissociation est presque toujours accompagnée d'une augmentation de volume. On devrait donc recourir à des hypothèses de faux équilibres pour rendre compte de dissociations provoquées par de fortes compressions.

Quoiqu'il en soit, on remarquera que tous les composés chez lesquels les valeurs de k (supérieures à 2,2) peuvent être considérées comme l'indice d'une dissociation dans la couche superficielle, appartiennent, sans exception, à des groupes de corps à points d'ébullition très élevés et à gros poids moléculaires; en d'autres termes, ce sont exclusivement des composés chez lesquels la pression normale à la couche superficielle (constante K de Laplace) est élevée. On sait en effet que l'on a en première approximation $K = \frac{a}{v^2}$, expression dans laquelle a est la constante d'attraction de van der Waals.

D'autre part, l'instabilité que l'on observe souvent chez les termes élevés des séries homologues organiques, l'impossibilité que l'on rencontre parfois à préparer ces corps, constituent une

Digitized by Google

autre démonstration indirecte de la possibilité des phénomènes de dissociation dans la couche superficielle.

On pourrait, enfin, citer quelques expériences directes de dissociation produite sous l'action de pressions élevées, telles, par exemple, celles observées dans ce laboratoire par MM. Briner et Wroczynski [1], sur la décomposition du cyanogène gazeux, sous des pressions de 300 atmosphères, en azote et carbone.

III. Il reste, enfin, à présenter quelques observations sur les désaccords apparents des diverses méthodes proposées pour calculer le poids moléculaire dans la phase liquide.

D'après ce qui précède, il est évident que seules les méthodes indépendantes des propriétés de la couche superficielle peuvent logiquement conduire à des valeurs représentant le poids moléculaire moyen dans la masse du liquide. Le type de méthode qui correspond le mieux, actuellement, à cette exigence est certainement celle des volumes moléculaires de J. Traube, car elle repose sur la mesure de la densité liquide à une température suffisamment éloignée du point d'ébullition. Les coefficients de dilatation ou de compressibilité des liquides qui, dans certaines conditions de correspondance (au sens de Van der Waals), sont correspondantes doivent conduire aussi à des relations correctes.

Toutes les formules utilisant, comme donnée expérimentale, la tension superficielle, c'est-à-dire, une propriété de la couche superficielle séparant la phase liquide de la phase vapeur (relations de Ramsay et Shields, Ramsay et Ross Innes, Kistiakowski, Walden, Dutoit, etc.), ne peuvent donner une indication sur la complexité moléculaire que dans cette couche superficielle; cette complexité est sans doute très souvent la même que dans la masse du liquide, mais il n'en est pas toujours et nécessairement ainsi. On ne peut encore se prononcer définitivement aujourd'hui sur

[1] Briner et Wroczynski, J. Ch. phys., t. 9, p. 133 à 135, (1911).

Digitized by Google

celle des relations précitées à laquelle il convient de donner la préférence pour déterminer le poids moléculaire dans la couche superficielle.

D'autres relations, en apparence indépendantes de la tension superficielle, ne doivent pas non plus être acceptées comme donnant réellement la grandeur moléculaire dans la phase liquide : ce sont celles qui sont fonction de la température d'ébullition (ou, ce qui revient au même, de la température critique), telles, par exemple, la relation de Trouton $\frac{M\lambda}{T}$ = constante, et la formule de Longinescu $\left(\frac{T}{c \times d}\right)^2 = n$, où T est la température d'ébullition, d la densité liquide à basse température, c une constante unique, n le nombre d'atomes contenu dans la molécule[1]. En raison des considérations qui précèdent il est facile de se rendre compte que des relations de ce genre conduisent à une valeur de la grandeur moléculaire qui doit être généralement comprise entre celle qui caractérise la masse intérieure liquide et celle qui caractérise la couche superficielle.

En effet, la température d'ébullition est celle à laquelle, sous la pression de 1 atmosphère, le nombre de molécules traversant, dans les deux sens, la couche superficielle, pour passer de la phase liquide à la phase vapeur et vice versa, est rigoureusement le même dans l'unité de temps. Or il est clair que si la couche superficielle est polymérisée par rapport à la masse liquide, la température d'ébullition ainsi définie sera relevée par rapport à sa valeur normale; si cette couche est partiellement dissociée, cette température sera abaissée. Il en résulte, dans le cas de la formule de Trouton, prise ici comme exemple, que le dénominateur T sera trop grand si la couche superficielle est polymérisée; d'autre part au numérateur le terme λ comprendra non seulement la chaleur de vaporisation phy-

[1] Longinescu, J. Ch. ph., t. 1, p. 391 (1901).

Digitized by Google

sique, mais encore la chaleur de dépolymérisation chimique des molécules associées; suivant l'importance relative de ces deux termes, il pourra même se produire une sorte de compensation qui explique pourquoi dans certains cas, avec les nitriles, par exemple, la relation de Trouton indique comme normaux des liquides nettement polymérisés dans la couche superficielle. Cela revient presque à dire que lorsqu'un liquide n'a pas dans la couche superficielle la même complexité que dans la masse intérieure liquide, l'emploi de la formule de Trouton n'a plus de sens.

Quant à la formule de Longinescu, l'un de ses termes, T, dépend de la couche superficielle, l'autre, *d*, se rapporte à la masse du liquide et est indépendant de cette couche superficielle. S'il y a polymérisation dans la couche superficielle, T sera trop grand, et par suite *n* (ou, ce qui revient au même, le poids moléculaire) sera trop grand aussi. S'il y a dissociation dans la couche superficielle, T sera trop petit et *n* aussi. Par conséquent la relation de Longinescu donnera des résultats de même sens que les formules basées sur les tensions superficielles, avec cette différence cependant que le degré d'association ou de dissociation indiqué par cette relation sera généralement intermédiaire entre celui qui règne dans la couche superficielle et celui qui règne dans la masse du liquide. On sait qu'il en est généralement ainsi.

Conclusion.

Les conclusions générales que l'on peut dès lors tirer de cette discussion sont les suivantes :

1° Les relations entre le poids moléculaire et la tension superficielle (ou les constantes capillaires) ne peuvent donner en réalité que le poids moléculaire dans la couche superficielle; celui-ci ne se confond avec le poids moléculaire dans la masse intérieure du liquide que si la couche superficielle n'est le siège ni d'une polymérisation (association), ni d'une dissociation. Il

Digitized by Google

y a là une condition restrictive importante à toutes les méthodes fondées sur la mesure des tensions superficielles. En toute rigueur; l'emploi de ces méthodes doit être réservé à la détermination de la complexité moléculaire dans la couche superficielle.

2° Toutes les relations donnant le poids moléculaire d'un liquide en fonction de la température d'ébullition (ou de la température critique) et d'une autre propriété du liquide (règles de Trouton, de Longinescu, de D. Berthelot, Batchinski, etc.), conduisent à des valeurs du poids moléculaire qui sont généralement intermédiaires entre la grandeur moléculaire dans la masse intérieure liquide et dans la couche superficielle. En toute rigueur, les résultats ne sont donc corrects que si cette couche superficielle n'est le siège ni d'une polymérisation, ni d'une dissociation.

3° Les propriétés physiques les plus rationnelles à utiliser pour déterminer exactement la grandeur moléculaire dans la phase liquide doivent être complètement indépendantes des propriétés de la couche superficielle; il y a donc lieu d'exclure, en pareil cas, la tension superficielle, le point d'ébullition, les tensions de vapeur, les chaleurs latentes de vaporisation. La mesure de ces constantes ne peut conduire qu'à des relations approchées, dont les résultats ne doivent être considérés que comme des *indications* et nullement comme des *déterminations*, surtout lorsque ces résultats sont anormaux. Parmi les propriétés des liquides sur lesquelles doivent porter les recherches pour obtenir des valeurs exactes des poids moléculaires dans la phase liquide, on peut mentionner déjà la densité, les coefficients de la dilatation et de compressibilité, les viscosités, comme devant conduire aux solutions les plus rationnelles; c'est d'ailleurs dans cette direction déjà qu'ont été faites des tentatives très intéressantes dues à MM. Traube, Walden, Duclaux, etc.

Genève, Laboratoire de Chimie théorique de l'Université.
Décembre 1910.

Digitized by Google

P. S. — Cette note était composée lorsque ont paru des déterminations fort intéressantes de M. P. Walden (Z. f. ph. Chem., t. 75, p. 555, 27 déc. 1910) sur des valeurs particulièrement anormales des tensions superficielles. Il convient donc de s'y arrêter.

I. Voici quelques-unes des valeurs trouvées pour le coefficient de température k de la tension superficielle moléculaire $\left(k = \frac{d(\gamma v^{2/3})}{dT}\right)$ et le coefficient d'association x qu'on en déduit:

Corps.	Intervalle de température.	k	x
Tristéarine.	57°,7 à 105°,5	6,21 à 5,49	0,203 à 0,240
Ricinolate d'isobutyle. . . .	23°,0 à 85°,3	3,55 à 3,16	0,515
Tripalmitine	55°,7 à 115°,3	4,92 à 5,00	0,283 à 0,223
Cyanure d'éthylène.	80°,1 à 151°,7	0,565 à 0,601	7,27 à 6,63
Formamide	2°,1 à 59°,5	0,594 à 0,710	6,75 à 5,17

Les trois premiers liquides sont très fortement dissociés; les deux derniers très polymérisés. Ce dernier fait ne peut nous surprendre: les dérivés du cyanogène ont une tendance exceptionnelle à la polymérisation (tricyanogène); la polymérisation de la formamide est certainement en relation avec les phénomènes de polymérisation très accentués de l'aldéhyde formique (paraldéhyde, métaldéhyde).

Par contre, la dissociation des trois premiers corps, qui serait la conséquence des faibles valeurs de x, est certainement, à première vue, beaucoup plus inattendue.

En ce qui concerne le ricinolate d'isobutyle, elle serait du même ordre de grandeur que celle trouvée à Genève pour le stéarate d'amyle, ainsi que le fait remarquer Walden; on remarquera que la valeur de x voisine de 0,5 qui caractérise ces deux éthers, correspond à un dédoublement d'une molécule en deux molécules; une des hypothèses les plus simples que l'on puisse faire à cet égard est celle d'une décomposition dans la couche superficielle, analogue à celle des éthers des alcools secondaires:

$$(1) \qquad R.COOC_nH_{2n+1} \rightleftharpoons RCOOH + C_nH_{2n}$$

Digitized by Google

Quant aux deux éthers de la glycérine (tristéarine et tripalmitine), il est certainement remarquable de constater que s'ils subissent un dédoublement semblable dans la couche superficielle, celui-ci serait exprimé par l'équation[1] :

$$(2)\qquad \begin{array}{l} CH_2-OCO-R \\ | \\ CH-OCO-R \\ | \\ CH_2-OCO-R \end{array} \rightleftharpoons 3RCOOH + \begin{array}{c} CH \\ \| \\ C \\ \| \\ CH \end{array}$$

qui conduit précisément à une valeur de x voisine de 0,25.

Il est évident que toute équation autre que l'équation (1), par laquelle on interpréterait la dissociation d'un éther du type du ricinolate d'isobutyle ou du stéarate d'amyle par un dédoublement de 1 molécule d'éther en 2 autres molécules, rend compte de la valeur $x = 0,5$ trouvée pour ces éthers. Si cette équation dépend de la fonction alcoolique, elle conduira à une valeur voisine de $x = 0,25$ pour un éther de la glycérine; à une valeur voisine de $x = 0,33$ pour un éther du glycol, de $x = 0,20$ pour un éther de l'érythrite, de $x = 0,14$ pour un éther de la mannite, enfin de $x = \frac{1}{n+1}$ pour un éther d'un alcool à n fonctions alcooliques, dans les cas où ces éthers subiraient une dissociation presque totale dans la couche superficielle.

II. Le fait que les tensions superficielles de la tristéarine et de la tripalmitine en solution benzénique conduisent à des poids moléculaires normaux, ne peut être considéré comme une objection à l'interprétation précédente. En effet, dans les solutions très diluées (à 2 % environ), dont Walden a fait usage, la pression partielle des éthers de la glycérine dans la couche superficielle est considérablement réduite. Cela prouverait seulement que,

[1] Le corps CH=C=CH ne serait vraisemblablement pas stable et donnerait lieu à une polymérisation ultérieure, ou à la formation d'un corps cyclique, car deux atomes C ne sont pas saturés.

Digitized by Google

dans ces conditions, la pression est en dessous des valeurs qui provoquent une dissociation appréciable.

Quant aux déterminations ébullioscopiques du poids moléculaire de la tristéarine et de la tripalmitine, en solution dans l'acétone et dans le chloroforme — déterminations qui conduisent à des valeurs normales — les conditions de pression auxquelles ces éthers se trouvent ainsi soumis sont tellement différentes de celles qui règnent dans la couche superficielle, qu'il n'y a pas à s'y arrêter.

III. On remarquera que quelques-unes des valeurs de x trouvées par Walden pour la tristéarine et la tripalmétine sont même un peu inférieures à 0,25, nombre correspondant à une dissociation complète de 1 molécule en 4 molécules.

Il est donc utile de signaler une cause d'erreur expérimentale qui doit probablement agir dans ce sens.

Si l'on admet que la méthode des tensions superficielles ne donne, en toute rigueur, la grandeur moléculaire *que dans la couche superficielle,* il est évident que pour le calcul de la tension superficielle moléculaire par la formule usuelle :[1]

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{2}ghrd\left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{3}$$

on devrait prendre pour le terme $\left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}}$, non pas la densité du liquide dans la masse liquide, mais bien *la densité dans la couche superficielle seule.* Celle-ci est malheureusement très difficile à déterminer exactement ; elle varie même probablement aux divers niveaux de la couche superficielle. Néanmoins, il est certain que la pression normale (K de Laplace) est assez élevée pour produire une variation notable de la densité.

Pour fixer les idées, supposons un liquide pour lequel cette

[1] On a : γ tension superficielle, M poids moléculaire, g constante de gravitation, h hauteur d'ascension du liquide dans le tube de rayon r, d densité du liquide, en négligeant la densité de la vapeur saturée.

Digitized by Google

pression normale soit de 1000 atm. dans toute la couche superficielle; admettons que le coefficient de compressibilité par atm. soit $\beta = 100 \times 10^{-6}$; c'est l'ordre de grandeur qui caractérise les liquides organiques usuels à la température ordinaire; il en résulterait que la densité dans la couche superficielle dépasserait de 10 % celle de la masse liquide; l'erreur correspondante sur la valeur de l'expression (3) (où d entre à la puissance $^2/_3$), serait supérieure encore à 5 %; si le liquide se décompose dans la couche superficielle, l'écart peut être beaucoup plus considérable encore.

On sait aussi que la compressibilité devient très grande lorsqu'on se rapproche du point critique, pour devenir théoriquement infinie à ce point. Il est donc probable que l'incurvation caractéristique observée sur toutes les courbes de tensions superficielles moléculaires, à 5 ou 6° en dessous du point critique, doit être attribuée au fait que l'on n'utilise pas, pour le calcul de l'expression (3), la valeur convenable de la densité; c'est dans le voisinage du point critique que l'écart sera maximum.

Enfin, la valeur empirique de la constante 2,12 de la formule de Ramsay et Shields résulte d'observations faites sur des liquides usuels relativement volatils, par conséquent beaucoup plus compressibles que les éthers à points d'ébullition élevés qui conduisent aux valeurs anormales que nous avons considérées. En toute rigueur, on ne devrait comparer, lorsqu'on se sert de la *densité liquide* au lieu de la *densité superficielle*, pour le calcul de l'expression (3), que des corps de mêmes constantes critiques[1].

Ces considérations suffisent pour montrer que les valeurs de x déduites de la mesure des tensions superficielles, ne peuvent être rigoureuses; ce sont des valeurs approchées, déjà très

[1] En première approximation, on peut comparer des corps ayant à peu près les mêmes températures d'ébullition, celles-ci étant sensiblement proportionnelles aux températures critiques, ainsi que je l'ai déjà indiqué en 1890 (Bull. Soc. Chim. (3), t. 4, p. 262.

Digitized by Google

utiles comme telles; s'il convient d'en multiplier les déterminations, il ne faut pas, d'autre part, leur attribuer une précision supérieure à celle des formules nécessairement approchées dont on fait usage.

Conclusions. — On voit, par ce qui précède, que les dernières observations de Walden sont parfaitement compatibles avec l'hypothèse d'une dissociation dans la couche superficielle, et qu'il ne faut pas attribuer aux mesures de tension superficielle moléculaire, telles qu'on les exécute actuellement, une autre valeur que celle de déterminations approchées.

Genève, février 1911.

Digitized by Google

SUR LA SOLUBILITÉ DES SELS DIFFICILEMENT SOLUBLES[1]

PAR M.

MAURICE PRUD'HOMME.

---

1. — Détermination d'une dilution très grande, pour laquelle l'ionisation est très voisine de l'ionisation totale.

Si l'on représente par Λ la conductibilité moléculaire ou équivalente d'un électrolyte, par $\varkappa$ sa conductibilité et par v la dilution moléculaire ou équivalente en litres, on a la relation :

$$\Lambda = 10^3 \varkappa v .$$

Quand v augmente, $\varkappa$ diminue et on admet que Λ tend asymptotiquement vers une certaine limite qui serait atteinte pour $v = \infty$.

La relation $\Lambda = cv^{\frac{1}{n}}$ semble représenter convenablement le phénomène de l'ionisation, du moins dans certaines limites. Si l'on porte Λ en ordonnées et v en abscisses, on aura la courbe $y = cx^{\frac{1}{n}}$, où c et n seront déterminés, au moyen de l'équation logarithmique, $\log y = \log c + \frac{1}{n} \log x$, à la condition de connaître les coordonnées de deux points.

Considérons un électrolyte en particulier, NaCl par exemple.

[1] Mémoire transmis le 12 janvier 1911 par le Conseil de la Société de Chimie physique.

Digitized by Google

On a à 18° [1] :

$$\Lambda_{\infty} = 108{,}99$$
$$\Lambda_{10000} = 108{,}10$$
$$\Lambda_{5000} = 107{,}82$$
$$\Lambda_{2000} = 107{,}18$$
$$\Lambda_{1000} = 106{,}49$$
$$\Lambda_{500} = 105{,}55$$

La courbe qui passe par les points

$$y = 105{,}55 \qquad x = 500$$
$$y = 107{,}18 \qquad x = 2000$$

donne pour $x = 1000$, $y = 106{,}36$ au lieu de 106,49.

$$\text{L'erreur } \frac{0{,}13}{106{,}49} = 0{,}00122 .$$

La courbe qui passe par les points

$$y = 106{,}49 \qquad x = 1000$$
$$y = 107{,}82 \qquad x = 5000$$

donne pour $x = 2000$, $y = 107{,}06$ au lieu de 107,18.

$$\text{L'erreur } \frac{0{,}12}{107{,}18} = 0{,}00111$$

La courbe qui passe par les points

$$y = 107{,}18 \qquad x = 2000$$
$$y = 108{,}10 \qquad x = 10000$$

donne pour $x = 5000$, $y = 107{,}703$ au lieu de 107,82.

$$\text{L'erreur } \frac{0{,}117}{107{,}82} = 0{,}00109$$

[1] Toutes les valeurs de Λ, employées dans ce mémoire, sont celles qui ont été établies expérimentalement ou extrapolées par Kohlrausch et ses collaborateurs. Elles sont tirées de l'ouvrage de Kohlrausch et Holborn, *Leitvermögen der Elektrolyte* (1898) ou des *Phys. Chem. Tabellen*, de Landolt, Börnstein, Meyerhoffer (1905).

Digitized by Google

L'erreur diminue donc à mesure que l'on prend, pour déterminer c et n, deux points plus rapprochés de l'ionisation totale.

La courbe qui passe par les points

$$y = 107{,}82 \qquad x = 5000$$
$$y = 108{,}10 \qquad x = 10000$$

donne pour $y = \Lambda_\infty = 108{,}99$ la valeur $x =$ *89000 litres*, en nombre rond. D'autre part, si l'on détermine la courbe passant par les points

$$y = 107{,}18 \qquad x = 2000$$
$$y = 107{,}72 \qquad x = 5000$$

on trouve pour la valeur de x correspondant à $y = \Lambda_{10000} = 108{,}10$ $x = 7450$ au lieu de 10000.

La proportion $\frac{89000}{7450} = \frac{x}{10000}$ donne $x =$ *119000 litres*, en nombre rond. Ce nombre pourrait être un peu trop fort, car $\Lambda_\infty - \Lambda_{10000} = 0{,}89$ est $< \Lambda_{10000} - \Lambda_{2000} = 0{,}92$ et que le rapport des volumes $\frac{5000}{2000}$ est $> \frac{10000}{5000}$.

Aussi ai-je adopté la moyenne des deux nombres ainsi obtenus $\frac{89000 + 119000}{2} =$ *104000 litres*.

Ce nombre représente un volume très grand, pour lequel on peut considérer l'ionisation correspondante, comme différant très peu de l'ionisation totale.

J'appellerai ce volume V, admettrai que $\Lambda_v = \Lambda_\infty$, et emploierai donc indifféremment l'une ou l'autre de ces notations.

II. — *Relation entre les conductibilités moléculaires limites et les dilutions correspondantes.*

Tout électrolyte a une conductibilité moléculaire maxima, correspondant à la dilution qui donne l'ionisation totale, mais aussi une conductibilité moléculaire minima, correspondant à

Digitized by Google

la dilution moléculaire minima, c'est-à-dire à la solution saturée par un équivalent gramme du sel considéré. Le volume d'eau, qui correspond à celle-ci à 18°, se calcule facilement avec les tables de solubilités[1]. Quant aux valeurs de la conductibilité de la solution équivalente saturée, on les obtient d'une manière approximative par extrapolation graphique, ou dans certains cas par comparaison avec d'autres électrolytes.

On peut établir une relation entre les deux conductibilités moléculaires ou équivalentes limites et les dilutions correspondantes.

Si l'on considère l'équation $\Lambda = cv^{\frac{1}{n}}$ ou l'équation équivalente $\gamma = cv^{\frac{1}{n}}$ (γ = coefficient d'ionisation), celle-ci pour $\gamma = 1$ devient $1 = c\mathrm{V}^{\frac{1}{n}}$ (1).

Comme le phénomène de l'ionisation est réversible, on pourra écrire :

$$1 - \gamma = c'v^{-\frac{1}{n'}}$$

ou bien

$$\Lambda_{\mathrm{V}} - \Lambda = c'v^{-\frac{1}{n'}} \qquad (2)$$

En prenant les logarithmes de (1) et de (2), on obtient les équations

$$0 = \log c + \frac{1}{n} \log \mathrm{V}$$

$$\log(\Lambda_{\mathrm{V}} - \Lambda) = \log c' - \frac{1}{n'} \log v$$

En les additionnant membre à membre et posant $n = n'$

$$\log(\Lambda_{\mathrm{V}} - \Lambda) = \log c + \log c' + \frac{1}{n}(\log \mathrm{V} - \log v)$$

[1] Kohlrausch u. Holborn, *Leitvermögen der Elektrolyte*; Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, *Tabellen*; *Solubilities* de A. Seidell (1907).

Digitized by Google

Si l'on pose

$$\log c + \log c' = 0, \quad cc' = 1 \quad \text{et si} \quad c = 1, c' = 1$$

On aura donc :

$$\log(\Lambda_V - \Lambda) = \frac{1}{n}(\log V - \log v)$$

Si l'on calcule n pour diverses dilutions, 2000, 1000, 100, 10, 1 litres, jusqu'à la dilution moléculaire minima v, pour laquelle $\Lambda = \Lambda v$, on voit, d'après le Tableau I, que pour les électrolytes à deux ions monovalents, n tend vers 3, avec une valeur généralement supérieure à 3. J'adopterai pour n la valeur moyenne $n = 3{,}06$. On pourra donc écrire la relation :

$$\Lambda_V - \Lambda_v = \left(\frac{V}{v}\right)^{\frac{1}{3{,}06}}$$

qui s'énoncera ainsi :

La différence entre les valeurs des conductibilités moléculaires limites (ou la variation totale de la conductibilité moléculaire), est sensiblement proportionnelle à la racine cubique du rapport des dilutions correspondantes.

Pour les électrolytes à 1 ou 2 ions bivalents, n est généralement inférieur à 3. Les valeurs de n présentent moins de régularité que dans le cas des électrolytes à deux ions monovalents.

III. — *Détermination de la solubilité des sels difficilement solubles.*

L'équation $\Lambda = 10^3 \varkappa v$, qui, par définition, relie la conductibilité moléculaire Λ, la conductivité propre de l'électrolyte considéré $\varkappa$ et la dilution v en litres, peut donner la quantité de sel dissous par litre, quand on connaît Λ et $\varkappa$. Elle s'applique au cas particulier des solutions saturées et permet de déterminer la solubilité d'un sel très peu soluble. Cette méthode a été

Digitized by Google

TABLEAU I.

$$\Lambda_V - \Lambda_v = \left(\frac{V}{v}\right)^{\frac{1}{n}}$$

	TlCl	KCl	NaCl	NH^4Cl	RbCl	CsCl	LiCl	$TlNO^3$	KNO^3	$LiNO^3$	$NaNO^3$	$AgNO^3$
Λ_V	131.47	130,11	108,99	129,84	133,4	133,6	98,88	127,75	126,50	95,18	105,33	115,8
Λ_{10000}	130,33	129,5	108,1	129,20	132,3	132,3	98,14	126,63	125,50	94,46	104,55	115,01
Λ_{5000}	130,00	129,1	107,82	128,80	(131,9)	132,0	97,85	126,30	125,18	94,15	104,19	114,56
Λ_{2000}	129,18	128,3	107,18	128,10	(131,2)	131,38	97,19	125,61	124,44	93,52	103,53	113,88
Λ_v	119,47	82,0	40,0	75,0	68,0	21,6	4,0	95,0	60,5	10,0	30,0	42,0
V lit.	132000	31000	104000	31000	70000	215000	67000	116000	105000	56000	50000	35000
v	74,87	0,221	0,163	0,1469	0,1348	0,0917	0,0535	2,995	0,343	0,0983	0,0984	0,0803
Dilution.						*Valeurs de* n.						
2000	5,0	4,6	6,6	4,9	4,5	5,8	6,6	5,3	5,4	6,5	5,4	4,3
1000	4,1	3,7	5,0	3,6	3,75	5,0	4,8	4,2	4,4	4,8	4,3	3,6
100	2,96	2,82	3,5	2,80	3,13	3,6	3,4	3,15	3,28	3,36	3,15	2,8
10	—	2,77	3,26	2,72	2,98	3,3	3,15	3,13	3,08	3,11	2,94	2,6
1	—	2,98	3,24	2,96	3,23	—	3,11	—	3,01	3,08	2,94	2,7
v	3,00	3,09	3,15	3,05	3,14	3,10	3,08	3,02	3,01	2,98	3,04	3,03

	NH^4NO^3	KIO^3	$NaIO^3$	$LiIO^3$	NaF	KF	KI	$KClO^3$	$NaC^2H^3O^2$
Λ_V	125,0	98,49	77,42	67,36	90,15	111,35	131,07	119,70	78,55
Λ_{10000}	123,8	97,64	76,69	66,66	89,35	110,47	130,3	18,63	76,8
Λ_{5000}	123,4	97,34	76,44	66,43	89,06	110,22	130,0	118,35	76,4
Λ_{2000}	122,6	96,72	75,83	65,87	88,49	109,57	129,4	117,68	75,8
Λ_v	4,0	68,49	45,0	4,0	47,15	9,0	53,0	80,0	5,0
V lit.	88000	80000	89000	94000	77000	140000	66000	166000	200000
v	0,0433	2,887	2,357	0,260	0,947	0,0718	0,116	1,835	0,172
Dilution.						*Valeurs de* n.			
2000	4,3	6,4	8,1	9,6	7.2	7,3	6,8	6,2	4,5
1000	4,0	4,8	5,5	6,1	5,2	5,4	5,1	4,9	4,3
100	3,2	3,3	3,6	3,7	3,5	3,7	3,3	3,5	3,5
10	3,09	3,06	3,2	3,3	3,15	3,34	3,1	3,2	3,4
1	—	—	—	3,19	3,08	3,32	3,3	—	3,3
v	3,03	3,00	3,02	3,08	3,00	3,12	3,05	3,1	3,2

Digitized by Google

TABLEAU II.

$$\Lambda_V - \Lambda_v = \left(\frac{V}{v}\right)^{\frac{1}{n}}$$

	$\frac{1}{2}K^2SO^4$	$\frac{1}{2}MgSO^4$	$\frac{1}{2}Li^2SO^4$	$\frac{1}{2}ZnSO^4$	$\frac{1}{2}BaCl^2$	$\frac{1}{2}MgCl^2$	$\frac{1}{2}CaCl^2$	$\frac{1}{2}Pb(NO^3)^2$	$\frac{1}{2}Sr(NO^3)^2$	$\frac{1}{2}CaNaO^3$	$\frac{1}{2}K^2CrO^4$	$\frac{1}{2}Ba(C^2H^3O^2)^2$
Λ_V	131,1	114,4	108,4	115,1	122,74	111,4	117,2	128,1	113,5	113,6	127,67	90,5
Λ_{10000}	130,8	109,9	100,9	109,5	120,5	109,4	115,2	120,7	111,7	111,9	125,0	87,8
Λ_{2000}	130,1	108,1	100,1	107,5	119,8	108,9	114,5	119,9	111.1	111,2	124,3	87,1
Λ_{200}	128,6	104,2	98,6	103,2	118,3	107,7	113,3	118,1	109,8	109,9	122,9	86,1
Λ_v	69,0	7,4	19,0	7,1	44,74	3,0	8,0	30,1	13,5	10,0	49	12,0
V lit.	112000	68000	92000	76000	100000	178000	75000	94000	90000	57000	148000	77000
v	0,806	0,170	0,160	0,152	0,296	0,0991	0,0764	0,302	0,156	0,0676	0,307	0,183
Dilution.						*Valeurs de* n.						
2000	2,6	1,4	2,4	1,4	2,4	3,4	2,6	2,4	2,9	2,7	2,7	2,4
1000	2,5	1,5	2,4	1,5	2,4	3,1	2,6	2,3	2,7	2,6	2,7	2,5
100	2,4	1,7	2,4	1,7	2,4	2,8	2,5	2,3	2,5	2,5	2,7	2,5
10	2,5	2,0	2,5	2,1	2,6	2,9	2,64	2,3	2,6	2,6	2,74	2,6
1	2,82	2,4	2,7	2,5	2,83	3,09	2,87	2,83	2,7	2,7	2,98	2,79
v	2,82	2,76	2,98	2,82	2,92	3,02	2,94	2,78	2,88	2,94	2,99	2,96

Digitized by Google

imaginée en 1893 par Kohlrausch[1]. Nous la rappellerons brièvement, renvoyant pour plus de détails à un mémoire récent et complet de Kohlrausch sur la question[2].

En appelant η le nombre d'équiv.-gr. par cc., $m = 10^3\eta$ la concentration, et $v = \frac{1}{m}$ la dilution, on a $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$. Si l'on connaît la valeur de $\varkappa$ pour la solution saturée à une température déterminée, on pourra calculer, au moyen des coefficients de température, la valeur correspondante de $\varkappa$ à 18°. On tracera une courbe ayant pour ordonnées les valeurs de $\varkappa$ et pour abscisses les valeurs de η, obtenues expérimentalement pour des dilutions connues à 18°. On déterminera ainsi une valeur η_1 approchée pour la solution saturée à 18°. Une courbe ayant pour ordonnées les Λ ou $\frac{\varkappa}{\eta}$ à 18° et pour abscisses les η correspondants donnera le Λ_1 correspondant à η_1. On calculera $\eta_2 = \frac{\varkappa}{\Lambda_1}$, qui généralement différera très peu de η_1 et pourra être adopté comme valeur définitive de η.

Dans certains cas, on peut, pour les solutions très étendues, se servir de la relation $\Lambda = \Lambda_0 - N\eta^{\frac{1}{2}}$, donnée par Kohlrausch.

La relation fondamentale $\Lambda_V - \Lambda_v = \left(\frac{V}{v}\right)^{\frac{1}{3,06}}$ peut aussi servir à déterminer la solubilité des sels très peu solubles. En multipliant et divisant le premier membre par Λ_V et en posant $\frac{\Lambda_V - \Lambda_v}{\Lambda_V} = r$ et $\frac{1}{\Lambda_V} = R$, elle s'écrira :

$$\frac{r}{R} = \left(\frac{v}{V}\right)^{\frac{1}{3,06}}$$

[1] Kohlrausch u. Holborn, *Leitvermögen der Elektrolyte*, 1898, p. 133.

[2] Kohlrausch, *Ueber gesättigte wässerige Lösungen schwerlöslicher Salze*, Zeits. f. phys. Chem., 1908, LXIV, p. 141, 144, etc.

Digitized by Google

Elle renferme 3 inconnues, r, v et V, mais on peut la résoudre aux moyens de deux relations auxiliaires. La première est de la forme $v^{\frac{1}{n}} \times r = C^{te}$. Le tableau I donne en effet :

	v	r	n
TlCl	74,87	0,1098	3,2
$TlNO^3$	2,995	0,265	2,9
KIO^3	2,887	0,30	3,0
$KClO^3$	1,835	0,33	3,0
KNO	0,343	0,58	3,2
NaCl	0,164	0,63	3,2
$LiIO^3$	0,0983	0,89	3,0
CsCl	0,0917	0,842	3,1
KF	0,0718	0,96	3,2
LiCl	0,0535	0,968	3,1

Pour la commodité des calculs, j'ai adopté comme valeur moyenne $n = 3,06$. On admettra que cette relation subsiste encore pour les sels moins solubles, et la légitimité de cette hypothèse sera affirmée ou démentie par les résultats qu'elle aura donnés.

En vertu de la relation $v^{\frac{1}{3,06}} \times r = c^{te}$, on pourra donc remplacer dans l'équation

$$\frac{1}{3,06}(\log V - \log v) = \log r - \log R \qquad (1)$$

$\log v$ et $\log r$ par les valeurs correspondantes à l'un des sels du tableau précédent, et en particulier par celles de TlCl, le moins soluble d'entre eux.

J'ai adopté, d'après les données de Berkeley, qui a déterminé directement la solubilité de ce sel, le chiffre 3,19 gr. par litre à 18°.

D'où

$$v = 74,87 \qquad \log v = 1,87430$$

Digitized by Google

J'ai trouvé par extrapolation

$$\Lambda_v = 118{,}53 \quad \text{et comme} \quad \Lambda_V = 131{,}4\,\Lambda_V - \Lambda_v = 12{,}87$$

$$r = 0{,}098 \qquad \log r = \bar{2}{,}99122$$

L'équation (1) donnera donc pour un sel quelconque, déterminé par sa valeur de Λ_V, la valeur de V correspondante[1].

$$\Lambda_V - 10^3 \varkappa v = \left(\frac{V}{v}\right)^{\frac{1}{3{,}06}} \qquad (2)$$

$\varkappa$ est la conductivité correspondante à la dilution moléculaire minima, v[2].

On voit que si V est $> v$, le deuxième membre sera minimum quand on aura

$\frac{V}{v} = 1$. La valeur v_m tirée de l'équation $\Lambda_V - 10^3 \varkappa v = 1$ sera une valeur approchée de v, mais une limite maxima. Si V est $< v$, et le cas se présente, on obtiendra au contraire une valeur de v minima. On substituera dans l'équation une valeur de $v \lessgtr v_m$ suivant le cas, et par tâtonnements ou arrivera très rapidement à rendre égaux les deux membres de l'équation (2). Les calculs sont très simples comme le montreront quelques exemples.

$\frac{1}{2}\mathrm{PbC^2O^4} = 147{,}45$ à 18°, $\Lambda_V = 124{,}3$ $\quad 10^6 x = 1{,}3$

$$R = \frac{1}{124{,}3} = 0{,}00804 \quad \log R = \bar{3}{,}90525$$

[1] On peut aussi calculer V avec la relation $V^{\frac{1}{3{,}06}} \times R = v^{\frac{1}{3{,}06}} \times r = C^{te}$. La valeur de la constante, déduite des valeurs de v et de r pour TlCl est 0,40154.

[2] Les valeurs de $\varkappa$ se trouvent dans LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER (1905), p. 743, ou mieux dans le mémoire de KOHLRAUSCH déjà cité.

Digitized by Google

Calcul de V.

$$\frac{1}{3,06}(\log V - 1,87430) = \bar{2},99122 - \bar{3},90525$$

$$\log V = 5,19736 \qquad V = 157530 \text{ lit.}$$

Calcul de v_m .

$$124,3 - 0,0013\, v_m = 1 \quad v_m = 94846 \quad v \text{ est} < V$$

Calcul de v. — On essaiera donc dans l'équation (2) un nombre < 94846, par exemple 94000. On trouve 1er membre = 2,1 2me membre = 1,184.

Le premier membre varie fortement pour une faible variation de v, tandis que la variation du second est peu sensible.

On pourra donc poser, par exemple:

$$124,3 - 0,0013\, v = 1,181 \text{ (1er membre)}$$

D'où

$$v = 94706$$

La valeur calculée du 2me membre est aussi 1,181.

Donc,

$$\text{Solubilité} = \frac{147,45}{94706} = 1,55 \text{ mg./lit.}$$

CuCNS = 121,07 à 18°, $\Lambda_v = 103,9$ $10^6\varkappa = 0,2$

$$R = \frac{1}{103,9} = 0,00962 \quad \log R = \bar{3},98317$$

Calcul de V.

$$\frac{1}{3,06}(\log V - 1,87430) = \bar{2},99122 - \bar{3},98317$$

$$\log V = 4,95893 \quad V = 90977$$

Digitized by Google

Calcul de v_m

$$103{,}9 - 0{,}0002\, v_m = 1 \quad v_m = 514500 \quad v \text{ est} > V$$

Calcul de v. — On essaiera donc dans l'équation (2) un nombre > 514500, par exemple 515500.

On trouve

$$1^{er} \text{ membre} = 0{,}8 \qquad 2^{me} \text{ membre} = 0{,}5673$$

On posera par exemple :

$$103{,}9 - 0{,}0002\, v = 0{,}567 \ (1^{er} \text{ membre})$$

D'où

$$v = 516665$$

La valeur calculée du 2me membre est 0,5669

Donc,

$$\text{Solubilité} = \frac{121{,}07}{516665} = 0{,}23 \text{ mg./lit.}$$

AgBr = 187,89 à 21°, $\Lambda_v = 129{,}67$ $10^6\varkappa = 0{,}075$

$$R = \frac{1}{129{,}67} = 0{,}00771 \quad \log R = \bar{3}{,}88705$$

La solubilité de TlCl, d'après Berkeley, est 3,52 gr. par litre à 21°.

Le volume qui dissout 1 molécule est

$$v = 68{,}05 \qquad \log v = 1{,}83282$$

Au moyen des coefficients de température, on a calculé la valeur Λ_v pour TlCl à 21°,

$$\Lambda_v = 139{,}88 \quad \Lambda_v - \Lambda_v = 13{,}7 \quad r = \frac{13{,}7}{139{,}88} \quad \log r = \bar{2}{,}98677$$

Calcul de V.

$$\frac{1}{3106}(\log V - 1{,}83282) = \bar{2}{,}98677 - \bar{3}{,}88705$$

$$\log V = 5{,}19796 \qquad V = 157750$$

Digitized by Google

Calcul de v_m

$$129{,}67 - 0{,}000075\, v_m = 1 \quad v_m \quad 1715600 \quad v \text{ est} > V$$

Calcul de v. — On essaiera donc dans l'équation (2) un nombre > 1715600, par exemple 1720000. On trouve

$$1^{er} \text{ membre} = 0{,}67 \qquad 2^{me} \text{ membre} = 0{,}458$$

On posera, par exemple :

$$129{,}67 - 0{,}000075\, v = 0{,}4578 \ (1^{er} \text{ membre})$$

D'où

$$v = 1722830$$

La valeur calculée du 2me membre se trouve être aussi 0,4578. Donc,

$$\text{Solubilité} = \frac{187{,}89}{1722830} = 0{,}109 \text{ mg./lit.}$$

Le calcul pour AgI a été fait de la même manière.

Le tableau III renferme les quantités de sel anhydre dissous, en milligr. par litre. La colonne K donne les nombres trouvés par Kohlrausch et sont tirés de son mémoire de 1908, déjà cité. La colonne P renferme les nombres trouvés par ma méthode. On s'est servi, pour les calculs, des poids atomiques de la Commission Internationale, pour 1908. Ce tableau renferme en outre les valeurs de Λ_V et de $10^6\varkappa$ nécessaires pour les calculs, ainsi que celles de v, V, de Λ_V-Λ_v et de r. Les valeurs de v sont rangées par ordre croissant : on voit que r et $10^6\varkappa$ décroissent simultanément d'une manière continue.

On constate immédiatement que les nombres de Kohlrausch et les miens diffèrent, en général, d'une manière notable *pour les sels hydratés*. Pour le gypse, par exemple, je trouve 1192 mg., tandis que le nombre 2023 de Kohlrausch est identique à celui

Digitized by Google

Tableau III.

	Sel anhydre dissous en mg. à 1 lit. K	à 18°. P	Vol. dissolvant à équiv. gr. V lit.	$V \times 10^{-3}$.	$\Lambda_V - \Lambda_\infty$	Λ_V	r	$10^6 x$	Solubilités par form. emp.
$CaSO^4 . 2H^2O$	*2023*	1192	57,08	142	12,87	120.2	0,1071	1880	—
BaF^2	*1605*	1471	59,6	89	10,78	102,1	0,1055	1530	—
$CaSO^4$[1]	—	936	72,6	142	11,90	120,2	0,0990	1490	—
TlCl	3063	3190	74.87	186	12.87	131,4	0,0980	1514	—
PbF^2	*641*	523	233,9	102	7,30	108,1	0,0675	430,9	—
MgF^2	87,4	*80,1*	389	64	5,29	92,6	0,0570	224	80,1
SrF^2	117,3	115,8	542	77	5,04	98,3	0.0512	172	115,8
TlBr	423.3	428,8	662,3	196	6,40	133,6	0,0480	192	428,8
$SrSO^4$	114,3	*101,5*	904	142	5,22	120,1	0,0434	127	101,5
$BaC^2O^4.3\frac{1}{2}H^2O$	*105,1*	94,1	1197	136	4,69	118,5	0,0396	95	—
» $2H^2O$	*85,1*	77,3	1457	»	4,40	»	0,0371	78,3	—
» H^2O	*75,5*	69,2	1627	»	4,25	»	0,0358	70,2	—
BaC^2O^4[2]	—	61,2	1842	»	4,08	»	0,0344	62,1	—
SrC^2O^4	46,1	42,76	2053	155	3,81	114,7	0,0322	54	43,18
CaF^2	16,3	15,1	2577	77	3,03	98,4	0,0308	37	15,3
$PbSO^4$	*40,7*	38.9	3895	179	3,49	129,7	0,0269	32,4	39,3
$CaCO^3$[3]	—	13,3	3820	114	3,05	111,8	0,0272	29	13,4
	—	12,2	4088	148	3,23	121,8	0,0265	»	12,3
$CdC^2O^4 . 3H^2O$	*33,7*	25,16	3982	110	2,95	126,2	0,0267	27	—
$BaCO^3$[4]	—	22,3	4412	126	2,99	115,5	0,0258	25,5	22,6
	—	20,5	4797	162	3,16	125,5	0,0251	»	20,7
$Ag^2C^2O^4$	33,9	33,9	4470	111	3,01	117,0	0,0257	25,5	34,4
TlI	56,21	57,94	5804	191	3,13	132,4	0,0236	22,3	57,6
Ag^2CrO^4	25,2	25,07	6620	164	2,85	126,0	0,0226	18,5	25,19
$SrCO^3$[5]	—	10,8	6824	114	2,51	111,7	0,0244	16	10,7
	—	9,9	7440	148	2,65	121,7	0,0218	»	9,8
$AgIO^3$	38,5	39,1	7224	55	1,93	87,9	0,0220	11,9	39,2
$CaC^2O^4H^2O$	5,54	5,46	11723	123	2,15	114,8	0.0187	9,6	5,51
$ZnC^2O^4 . 2H^2O$	*6,41*	5,69	13466	107	1,97	109,7	0,0179	8	5,75
$Pb(IO^3)^2$	17,8	17,7	15700	69	1.62	95,2	0,0171	6,2	18,3
$BaCrO^4$	3,53	*3,22*	39340	171	1,61	127,5	0,0126	3,2	3,24
CuI[6]	*4,30*	5,00	37413	120	1,46	113,7	0,0128	ca 3,0	5,1
$BaSO^4$	2,30	2,28	51025	156	1,44	123,9	0,0116	2,4	2,29
$PbCO^3$[7]	—	2,22	59982	146	1,33	121,3	0,0110	2,0	2,23
	—	2,05	64944	186	1,41	131,3	0,0107	»	2,05
PbC^2O^4	1,60	1,55	94706	157	1,18	124,3	0,0095	1,30	1,56
AgCl	1,34	1,35	105630	139	1,09	119,4	0,0091	1,12	1,35
Hg^2Cl^2	2,00	1,74	135180	365	1,38	163,6	0,0084	1,20	1,73
CuCNS[8]	0,48	*0,23*	516665	91	0,56	103,9	0,0064	ca 0,2	0,23
HgI^2	0,30	0,277	819136	372	0,77	164,6	0,0047	0,2	0,277
$PbCrO^4$	0,12	0,12	1327670	195	0,12	133,3	0,0040	0,1	0,12
AgBr[9]	0.108	0,109	1722830	158	0,45	129,6	0,0035	0,075	0,109
AgI	0,0037	0,00366	64105000	153	0,14	128,3	0,0011	0,002	0,00367

[1] Calculé pour $CaSO^4$, supposé ne pas s'hydrater.

[2] Calculé pour BaC^2O^4, supposé ne pas s'hydrater.

[3] Schlœsing : Méthode gravimétrique : 13,1 mg. à 16° (1872). L. B. M. Phys. Chem. Tabellen.

[4] Bineau : 20 mg. à 16° (1857). — Schlœsing : 18,6 mg. à 16° (1872). L. B. M.

[5] Bineau : 10 mg. à 16°. — Hollemann : 10 mg. à 18°. L. B. M.

[6] Bodländer et Störbeck : 4,3 mg. à 18°-20°. L. B. M. En prenant $10^6 x = 2,7$, on trouve sol. = 4.5 mg., $v = 41587$, $r = 0,0124$ et CuI se range bien à sa place entre $BaCrO^4$ et $BaSO^4$.

[7] Pleissner : 2,3 mg. (Kohlrausch, loc. cit., p. 161).

[8] Kohlrausch et Rose : environ 0,48 mg. à 18°. L. B. M. Le nombre 0,23 est préférable comme on le verra plus loin.

[9] Pour AgBr et AgI la solubilité correspond à 21° et non à 18°. Les nombres en italiques sont convient d'adopter ou de préférer.

Digitized by Google

qui a été obtenu par la méthode gravimétrique pour $CaSO^4$. Il faut donc conclure que ma méthode est en défaut pour les sels hydratés, c'est-à-dire qu'ils ne satisfont pas à la relation $v^{\frac{1}{3,06}} \times r = C^{te}$. Par contre, la concordance pour les sels anhydres est très satisfaisante, et elle permet de calculer quelle serait la solubilité de $CaSO^4$ et de BaC^2O^4, en supposant qu'ils ne s'hydratent pas en se dissolvant.

Si l'on considère les 3 hydrates de BaC^2O^4, on voit que l'accroissement de $10^6\varkappa$ est de 8,1 du premier au second, et de 9,8 du premier au troisième, par H^2O. On pourra admettre que la valeur de $10^6\varkappa$ pour le sel anhydre est celle de l'hydrate à 1 mol. H^2O, diminuée de 8,1, soit $70,2 - 8,1 = 62,1$. En faisant le calcul, comme on l'a indiqué pour PbC^2O^4, on trouve $v = 1842$ litres et pour la solubilité, 61,2 mg./litre.

Pour $CaSO^4$, on admettra que la suppression de 2 mol. H^2O diminue $10^6\varkappa$, comme elle le fait pour BaC^2O^4, c'est-à-dire dans le rapport 62,1/78,3 de BaC^2O^4 anhydre à $BaC^2O^4 . 2H^2O$. On trouve ainsi pour $CaSO^4$, $10^6\varkappa = 1880 \times \frac{62,1}{78,3} = 1490$. Le calcul donne $v = 72,6$ litre et pour la solubilité 936 mg./litre.

Les deux fluorures BaF^2 et PbF^2 m'ont aussi donné des nombres notablement différents de ceux de Kohlrausch, 1471 au lieu de 1605 mg. et 523 au lieu de 641 mg. On peut donc se demander si ces différences ne tiennent pas à une hydratation qui se produirait, lors de la dissolution.

Pour les carbonates, j'ai donné les solubilités obtenues, en adoptant pour l'ion CO^3, soit $\Lambda_\infty = 60$, soit $\Lambda_\infty = 70$, à 18°. La question de savoir laquelle de ces deux valeurs est préférable, est encore controversée [1].

Le tableau III donne les sels rangés par ordre décroissant de solubilité moléculaire, ou par ordre croissant du volume qui dis-

[1] Kohlrausch, *loc. cit.*, p. 160.

Digitized by Google

sout 1 équivalent gramme. On voit que les valeurs de $10^6 x$ décroissent régulièrement et il apparaît immédiatement que, du moins pour une même série de sels (métal ou radical acide commun), le produit $10^3 xv$, c'est-à-dire Λ_v, croît assez régulièrement dans chaque série, quand la solubilité moléculaire diminue. Le tableau suivant, qui donne les valeurs de Λ_v, trouvées par Kohlrausch et les miennes, montre assez nettement cette relation.

TABLEAU IV.

	P	K
$CaSO^4$	108,29[2]	*62,3* (gypse)
$SrSO^4$	*114,88*	102,0
$PbSO^4$	126,21	*120,7*
$BaSO^4$	122,40	121,6
Ag^2CrO^4	123,15	122,8
$BaCrO_4$	*125,89*	115
$PbCrO^4$	132,70	130
TlCl	125,48	—
TlBr	129,24	130
TlI	128,22	128
BaF^2	91,32	*83,6*
PbF^2	102,60	*82,3*
MgF^2	*87,30*	79,9
SrF^2	93,25	92,3
CaF^2	95,37	96
HgCl	162,22	—
HgI^2	163,83	—

	P	K
$AgIO^3$	85,97	87,3
$Pb(IO^3)^2$	93,58	93,3
$BaC^2O^4, 3\frac{1}{2} H^2O$	113,80	*102*
» $2 H^2O$	114,10	*103,8*
» H^2O	114,25	*104,8*
SrC^2O^4	110,89	102,9
$CdC^2O^4, 3 H^2O$	107,55	*80,4*
$Ag^2C^2O^4$	113,99	114,5
CaC^2O^4, H^2O	112,65	110,9
ZnC^2O^4, H^2O	107,73	95,8
PbC^2O^4	123,12	120,0
$CaCO^3$	108,75	—
$BaCO^3$	112,51	—
$SrCO^3$	109,19	—
$PbCO^3$	119,97	—

On voit immédiatement que Λ_v diminue considérablement, quand les sels sont hydratés : l'exemple le plus frappant est fourni par le gypse, pour lequel $\Lambda_v = 63,3$, tandis que pour $CaSO^4$, supposé ne pas s'hydrater, en se dissolvant, j'ai trouvé

[2] Calculé, $CaSO^4$ supposé ne pas s'hydrater.

Digitized by Google

par le calcul, comme je l'ai indiqué plus haut, $\Lambda_v = 108,29$. Le même fait s'observe dans la série des oxalates, dont la solubilité augmente avec le nombre des molécules d'eau : pour les oxalates anhydres, les valeurs de Λ_v croissent régulièrement, quand la solubilité moléculaire diminue. Pour $CaC^2O^4 . H^2O$, l'influence de l'hydratation est faible.

On a mis en italiques les valeurs de Λ_v, qui semblent préférables, en raison de cet accroissement régulier : les solubilités correspondantes seront celles qui devront aussi être adoptées de préférence.

IV. — *Solubilité des sels extrêmement peu solubles.*

Pour certains sels extrêmement peu solubles, Kohlrausch admet (loc. cit., p. 134) qu'on peut appliquer à la détermination de v, l'équation,

$$\Lambda_\infty = 10^3 \times v \qquad (1)$$

mais sans indiquer la limite à partir de laquelle il est légitime de le faire.

J'ai montré que le deuxième membre de l'équation,

$$\Lambda_V - 10^3 \times v = \left(\frac{V}{v}\right)^{\frac{1}{3,06}}$$

est < 1, si l'on a $V < v$. On aura donc une valeur de v un peu trop petite, en se servant de la formule,

$$\Lambda_V - 10^3 \times v = 1 \qquad (2)$$

Celle de Kohlrausch donnera donc, au contraire, une valeur de v un peu trop grande.

Quant à la limite à partir de laquelle V est $< v$, elle est fournie par la relation que j'ai indiquée,

$$v^{\frac{1}{3,106}} \times r = V^{\frac{1}{3,06}} \times R = 0,40154$$

Digitized by Google

V sera maximum quand R sera minimum, c'est-à-dire quand Λ_V sera maximum. Ce maximum de Λ_V correspond aux sels de mercure; 163,6 pour HgCl et 164,6 pour HgI^2. Pour HgCl on a encore $V > v$, mais pour HgI^2, V est $< v$ et $v = 372000$ lit. Quand v sera > 372000 on pourra donc appliquer soit la formule (1) soit la formule (2). Le cas se présente pour CuCNS, HgI^2, $PbCrO^4$, AgBr et AgI. Le nombre 0,23 mg. que j'ai trouvé pour la solubilité de CuCNS, semble donc préférable au nombre 0,48 mg. de Kohlrausch.

V. — *Formule empirique pour le calcul des solubilités.*

On peut relier les résultats, consignés dans la troisième colonne du tableau III, par une formule empirique, ne refermant plus V.

J'ai montré que l'équation $\Lambda_V' - 10^3 x v = 1$ donne une valeur v_m de v, qui est une limite maxima. Or, en comparant les valeurs de v_m ainsi obtenues et les valeurs de v de la troisième colonne du tableau III, on trouve qu'on a très sensiblement,

$$\frac{v_m}{v} = 1{,}1062 \times v_m^{-\frac{1}{115{,}4}}$$

ou bien,

$$v = 0{,}904 \times \left(\frac{\Lambda_V - 1}{10^3 x}\right)^{1{,}0086}$$

La formule s'applique très convenablement depuis MgF^2 jusques et y compris HgCl. Au delà v_m est une limite minima, et pour CuCNS, HgI^2, $PbCrO^4$, AgBr et AgI on peut prendre simplement $v = v_m \times 1{,}003$. Les nombres ainsi trouvés sont consignés dans la dernière colonne du tableau III. En général, ils diffèrent encore moins de ceux de Kohlrausch, que les nombres de la deuxième colonne.

Conclusions. — La méthode que j'ai exposée ne met en œuvre

Digitized by Google

que Λ_V et la conductivité $\varkappa$ de la solution saturée à 18°. Elle n'exige donc, à la rigueur, qu'une seule détermination expérimentale, celle de $\varkappa$ à 18°. Mais c'est cette simplicité même qui la met en défaut dans certains cas, comme celui des sels hydratés. Les courbes des valeurs de $\varkappa$ et η et de Λ et η, dans la méthode de Kohlrausch, permettent de suivre la marche de Λ, dans le cas où cette marche présente des anomalies. Par contre, ma formule semble pouvoir avertir de ces anomalies, comme dans le cas de BaF^2 et PbF^2. Elle permet, en se basant sur l'augmentation progressive des valeurs de Λ_v pour une même série de sels, quand leur solubilité diminue, de faire une option entre ces valeurs et par conséquent entre celles des solubilités.

Le parallélisme entre les valeurs du rapport $\frac{\Lambda_V - \Lambda_v}{\Lambda_V}$ et celles de $\varkappa$ permet de rectifier la valeur de $\varkappa$ dans les cas douteux, comme celui de CuI, par exemple. Enfin, ma formule fixe la limite à partir de laquelle on peut prendre Λ_V pour la conductibilité moléculaire de la solution saturée. A part le cas exceptionnel des sels hydratés, les nombres que j'ai obtenus pour les solubilités des sels difficilement solubles, diffèrent peu de ceux de Kohlrausch et confirment donc la validité des formules dont ils dérivent.

Paris, Janvier 1911.

Digitized by Google

SUR LES SYSTÈMES BINAIRES DONT UN COMPOSANT EST UN CORPS ORGANIQUE ET L'AUTRE UN SEL MINÉRAL[1]

PAR M.

B.-N. MENSCHUTKIN.

§ 1. — Pour pouvoir aborder l'étude du mécanisme des réactions de chimie organique qui s'effectuent en présence des sels minéraux, il faut évidemment non seulement connaître quelles sont les substances organiques employées et produites, mais aussi la nature et les propriétés des produits intermédiaires, combinaisons moléculaires constituées par le sel minéral et les corps organiques, dont nous devons admettre la formation pendant les réactions. Ces combinaisons ont été décrites par quelques auteurs, mais l'absence presque complète dans leurs mémoires des données autres que les données analytiques, parfois insuffisantes, rend souvent douteuses la composition et l'existence même de quelques-unes de ces combinaisons moléculaires.

C'est pour combler cette lacune que j'avais abordé, dès 1903, l'étude par analyse thermique des systèmes : substance organique-sel minéral ; les principaux résultats de ces travaux[2] se trouvent réunis dans le présent résumé.

Outre les méthodes ordinaires de déterminations des solubi-

[1] Mémoire reçu le 28 janvier 1911 (Réd.).

[2] Je ne fais pas mention des systèmes dont l'étude se poursuit à présent, systèmes où le composant minéral est une combinaison halogénée d'antimoine, d'arsenic et d'étain ; je compte publier de temps en temps les résultats de ces recherches.

Digitized by Google

lités et des points de fusion des mélanges, j'ai souvent employé la méthode de M. W. Alexeiew[1], dans laquelle la solubilité est déterminée dans des tubes scellés, ce qui m'a permis de faire des observations pour beaucoup de systèmes, jusqu'à des températures assez élevées. Comme les sels employés de magnésium et de calcium ont leurs points de fusion à une température voisine de 700°, il me fut impossible de poursuivre l'investigation jusqu'à ce point, et je ne pus étudier complètement que les systèmes avec le bromure et le chlorure d'aluminium. Notons, pour terminer ces remarques préliminaires, que dans les figures suivantes, représentant quelques systèmes typiques, les températures sont toujours portées en ordonnées et la composition (exprimée en pourcentages pondéraux dans les fig. 1-10, 12 et 13 et en pourcentages moléculaires dans les fig. 11, 14-18) en abcisses.

A. Systèmes contenant le bromure et l'iodure de magnésium.

§ 2. — Comme il était impossible de préparer ces sels de magnésium dans un état de pureté complet, à cause de leur hygroscopicité extraordinaire et de leur décomposition facile, je me suis toujours servi, comme point de départ, de la combinaison du bromure (ou de l'iodure) de magnésium avec l'éther éthylique, très facile à préparer à l'état pur : il suffit pour cela de faire agir le brome (ou l'iode) sur le magnésium placé sous l'éther sec ; il se forme avec grand dégagement de chaleur une couche liquide inférieure, d'où se cristallise par refroidissement le diéthérate $MgBr_2 . 2C_4H_{10}O$ (ou $MgI_2 . 2C_4H_{10}O$). L'éther de cette combinaison est très facilement remplacé par une autre substance organique, qui forme une nouvelle combinaison moléculaire, que l'on peut purifier par cristallisation.

[1] W. Alexeiew, Wied. Ann., **28**, 306 (1886) ; voir aussi V. Rothmund, Zeit. phys. Chemie, **26**, 443 (1898).

Digitized by Google

Ces combinaisons moléculaires sont cristallisables ; si le corps organique entrant dans la combinaison avec le sel de magnésium cristallise bien, la combinaison moléculaire peut aussi donner de beaux cristaux ; réciproquement les combinaisons ne possédant pas le pouvoir de cristallisation, renferment des corps organiques qui ne cristallisent pas (§ 21, 12). Presque toutes les combinaisons fondent sans décomposition ; toutes sont très déliquescentes et d'un maniement difficile. La plupart d'entre elles contiennent pour une molécule du sel, six molécules de la substance organique ; plus rares sont les combinaisons à 4, 3, 2 ou 1 molécules du corps organique.

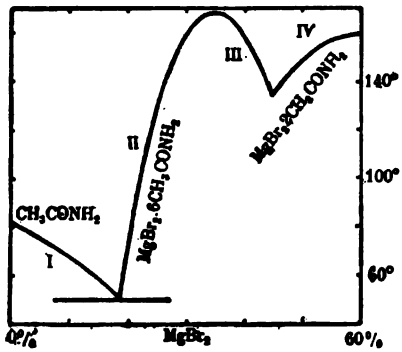


Fig. 1.

§ 3. — *Systèmes avec l'acétamide.* — Le diagramme du système bromure de magnésium-acétamide *(fig. 1)* est composé de quatre courbes : la courbe I représente l'abaissement du point de fusion de l'acétamide, par addition de la combinaison $MgBr_2 . 6CH_3CONH_2$ et coupe dans le premier point eutectique à 50°,5 la courbe II, courbe de la solubilité de cette combinaison dans l'acétamide. Après un maximum (à 169°, p. f. de la combinaison), on observe la courbe III en augmentant la quantité de $MgBr_2$ jusqu'au second point eutectique à 136° et la courbe IV, dont la phase solide est la combinaison $MgBr_2 . 2CH_3CONH_2$ (p. f. 160° avec décomposition). Le même type de diagramme est donné par les systèmes : MgI_2 — CH_3CONH_2 (premier point eutectique à 49° ; p. f. de la combinaison MgI_2 — $6CH_3CONH_2$: 177°) et $MgBr_2$-acétanilide (premier point eutectique à 107°,5 ; p. f. de la combinaison $MgBr_2 . 6CH_3 CONHC_6H_5$: 209°).

§ 4. — *Systèmes avec l'uréthane et l'urée.* — Dans le système

Digitized by Google

$MgBr_2$ — $NH_2COOC_2H_5$ *(fig. 2)*, il se forme deux combinaisons moléculaires : une, $MgBr_2 . 6NH_2COOC_2H_5$, fond à 91°,5 ; l'autre, $MgBr_2 . 4NH_2COOC_2H_5$, à 123°. Le point eutectique (I-II) est à 35° ; le point distectique (II-III) s'observe en présence de la combinaison $MgBr_2 . 4NH_2COOC_2H_5$ à 91°. Nous avons les rapports analogues dans les systèmes : MgI_2 — uréthane (point eutectique à 32° ; p. f. de la combinaison $MgI_2 . 6NH_2COOC_2H_5$ à 87°) et $MgBr_2$ — urée [point eutectique à 108°,5 ; la combinaison $MgBr_2 . 6CO(NH_2)_2$ fond avec décomposition dans le point distectique II-III, à 130° ; la combinaison $MgBr_2 . 4CO(NH_2)_2$ avec décomposition à 171°].

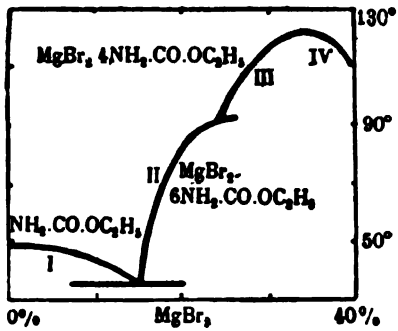


Fig. 2.

§ 5. — *Systèmes de l'aniline.* — Le système $MgBr_2$ — aniline *(fig. 3)* est caractérisé par la formation de trois combinaisons moléculaires, contenant 6, 4 et 2 molécules d'aniline pour une de $MgBr_2$; toutes ces combinaisons fondent avec décomposition et les courbes de solubilité de ces combinaisons se croisent dans les points distectiques situés à 103° et à 237°. Des courbes pareilles sont données par les systèmes : iodure de magnésium — aniline (où deux combinaisons, $MgI_2 . 6C_6H_5NH_2$ et $MgI_2 . 4C_6H_5NH_2$ se

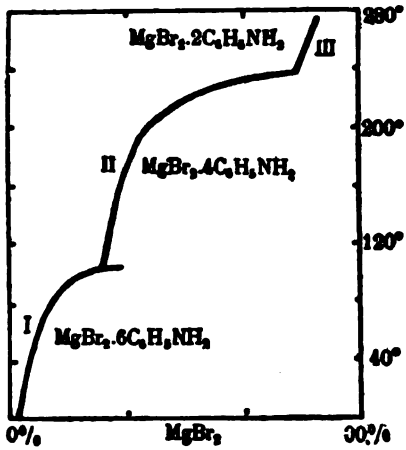


Fig 3.

Digitized by Google

forment, toutes deux fondant avec décomposition) et $MgBr_2$—phénylhydrazine.

§ 6. — *Systèmes avec les alcools.* — Les alcools primaires donnent les combinaisons moléculaires qu'on peut nommer cristallalcoolates, ayant les formules $MgBr_2 . 6ROH$ et $MgI_2 . 6ROH$, avec les points de fusion suivants (les p. f. des alcools sont donnés à titre de comparaison) :

	P. f. de l'alcool	P. f. de la combinaison moléculaire $MgBr_2 . 6ROH$	$MgI_2 . 6ROH$
CH_3OH	— 94°	190°	210° (décomp.)
C_2H_5OH	— 112°	108°,5	146°,5
C_3H_7OH	— 127°	52°	65° — 70°
iso C_4H_9OH	— 108°	80°	95° — 100°
iso $C_5H_{11}OH$	— 134°	46°	

Comme on le voit, les points de fusion des cristallalcoolates suivent la même marche que les points de fusion de leurs alcools; j'ai observé une relation analogue aussi pour d'autres combinaisons moléculaires, formées par des homologues organiques : partout les combinaisons avec un corps organique, ayant un nombre pair d'atomes de carbone, ont les points de fusion plus élevés que celles à un nombre impair, à l'exception des corps ne possédant qu'un atome de carbone (§ 21, 12).

Les systèmes des alcools primaires et des sels $MgBr_2$ et MgI_2 ont été étudiés principalement pour connaître les courbes de solubilité des cristallalcoolates dans les alcools correspondants. Les courbes obtenues *(fig. 4)*, sont absolument identiques pour les deux sels et se divisent en deux groupes : l'un est formé par le méthanol, l'autre par tous les autres alcools primaires étudiés (la figure 4 contient, comme type du second groupe, la courbe de solubilité du $MgBr_2 . 6C_2H_5OH$ dans l'alcool éthylique).

Les alcools secondaires (isopropanol) et tertiaires (triméthylcarbinol), donnent avec le sel de magnésium des cristallalcoolates de composition différente : $MgBr_2 . 4(CH_3)_2CHOH$, p. f. 139° ; $MgI_2 . 6(CH_3)_2CHOH$, p. f. 138° ; $MgBr_2 . 4(CH_3)_3COH$, p. f. 80° ; $MgI_2 . 4(CH_3)_3COH$, p. f. 110° avec décomposition

Digitized by Google

Les courbes de solubilité de ces combinaisons ont la même allure que celle de la solubilité des alcoolates méthyliques dans le méthanol *(fig. 4)*.

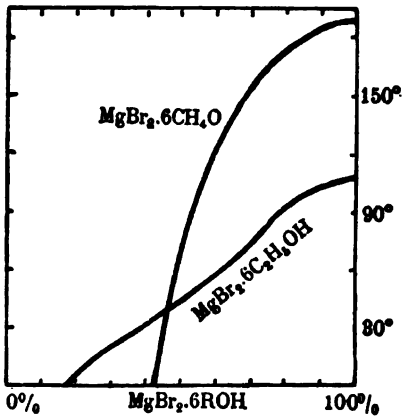


Fig. 4.

§ 7. — *Systèmes avec les acides organiques.* — Les acides monobasiques aliphatiques saturés forment avec le bromure et avec l'iodure de magnésium, des combinaisons moléculaires de la formule $MgX_2 . 6RCOOH$; leurs points de fusion montrent de nouveau la même dépendance des points de fusion des acides correspondants, que nous avons observée pour les cristallalcoolates (§ 6) :

	P. f. de l'acide	P. f. des combinaisons $MgBr_2 . 6RCOOH$	$MgI_2 . 6RCOOH$
HCOOH	8°	88°	—
CH_3COOH	16°,75	112°	142°
C_2H_5COOH	— 36°,5	—	55°
norm. C_3H_7COOH	— 4°	—	68°

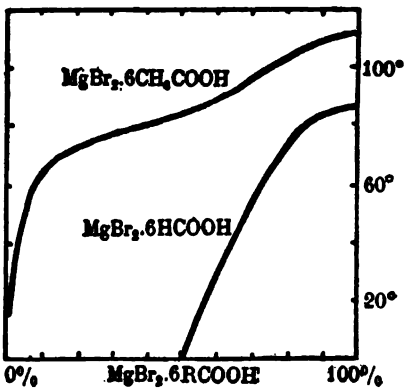


Fig. 5.

Les courbes de solubilité de ces combinaisons moléculaires dans les acides correspondants, forment deux types bien distincts; l'un est représenté par le système $MgBr_2$ — HCOOH *(fig. 5)*, l'autre par les systèmes de tous les autres acides : la courbe de la solubilité de la combinaison $MgBr_2 . 6HCOOH$ dans l'acide formique ressemble à la courbe observée pour le méthanol (§ 6),

Digitized by Google

tandis que les autres acides donnent des courbes semblables, dont la plus typique (pour le système $MgBr_2$—acide acétique) est représentée sur la *fig. 5;* ces dernières courbes ressemblent à celles obtenues pour la solubilité des cristallalcoolates dans les alcools contenant deux ou un plus grand nombre d'atomes de carbone.

§ 8. — *Systèmes avec les aldéhydes et avec les cétones.* — Tous ces systèmes donnent des courbes de solubilité ayant une allure analogue, comme on peut le voir sur la *figure 6,* représentant les systèmes de MgI_2 avec la benzaldéhyde et avec l'acétone; les courbes de même forme caractérisent les systèmes de $MgBr_2$. Les combinaisons moléculaires ont la composition et les points de fusion suivants:

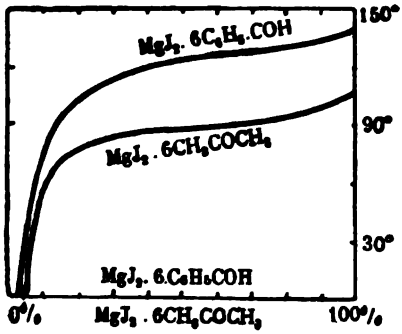


Fig. 6.

$$MgI_2 . 6C_6H_5COH \text{ (p. f. 139°)};$$
$$MgBr_2.3C_6H_5COH \text{ (159°)}; \quad MgI_2.6\,CH_3COCH_3 \text{ (106°,5)};$$
$$MgBr_2.3CH_3COCH_3 \text{ (92°)}.$$

§ 9. — *Systèmes avec les éthers sels.* — J'ai préparé un grand nombre de combinaisons moléculaires avec des éthers sels différents; je passerai ici en revue seulement les systèmes de l'iodure de magnésium et des éthers de l'acide acétique. Tous forment des combinaisons $MgI_2.6CH_3COOR$, qui sont très hygroscopiques et montrent une succession de points de fusion plus élevés et plus bas (comparez § 6 et § 7):

$MgI_2 . 6\,CH_3COOCH_3$	fond à 121°
$MgI_2 . 6\,CH_3COOC_2H_5$	» 78°,5
$MgI_2 . 6\,CH_3COOnC_3H_7$	» 65°
$MgI_2 . 6\,CH_3COO$ iso C_4H_9	» 87°,5
$MgI_2 . 6\,CH_3COO$ iso C_5H_{11}	» 60°

Digitized by Google

Ces systèmes donnent les diagrammes de deux types différents : l'un est représenté par le système $MgI_2 — CH_3COOCH_3$, l'autre par tous les autres, dont le système $MgI_2 — CH_3COOC_2H_5$ peut être considéré comme un représentant caractéristique *(figure 7)* ; ici la courbe de solubilité de la combinaison $MgI_2 . 6 CH_3COOC_2H_5$ dans l'acétate d'éthyle ne diffère pas beaucoup de ce que nous avons observé pour les systèmes avec les aldéhydes et avec les cétones (§ 8). Plus compliqué est le système $MgI_2 — CH_3COOCH_3$. La solubilité de la combinaison $MgI_2 . 6CH_3COOCH_3$ est très petite à des températures au dessous du point *A* (fig. 7) ; ici la combinaison fond sous sa solution, et forme une couche liquide inférieure, qui ne se mélange pas avec la solution supérieure ; si l'on ajoute des quantités croissantes de la combinaison $MgI_2 . 6 CH_3 COOCH_3$, elle fond toujours à 103° (II), la couche inférieure augmente, la couche supérieure diminue jusqu'à ce que le point *B* soit atteint : à ce point la couche liquide supérieure cesse d'exister et la courbe III prend fin au point de fusion de la combinaison $MgI_2 . 6 CH_3COOCH_3$. La composition des deux couches liquides est

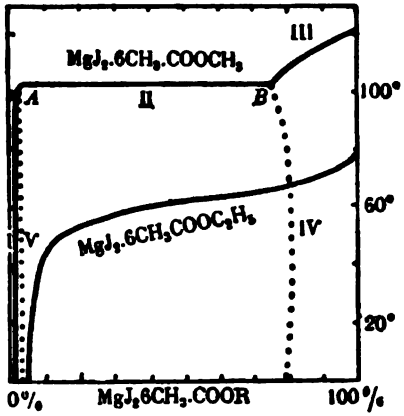


Fig. 7.

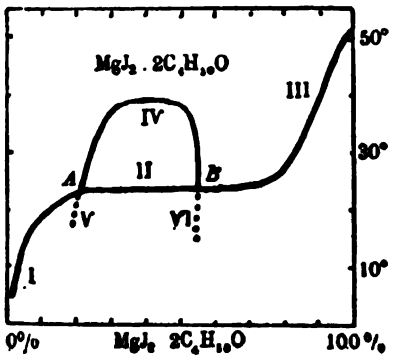


Fig. 8.

indiquée par les courbes V et IV; elles ont probablement le point critique supérieur. Le bromure de magnésium donne généralement des combinaisons avec trois molécules des éthers sels.

§ 10. — *Systèmes avec l'éther éthylique.— a)* La combinaison moléculaire $MgI_2.2(C_2H_5)_2O$ (diéthérate de l'iodure de magnésium) se prépare comme je l'ai indiqué plus haut (§ 2), et se dissout dans l'éther avec formation de deux couches liquides non miscibles, comme le montre la *figure 8;* son point de fusion est 51°,5. Les deux solutions immiscibles ont un point critique supérieur à 38°,5 et se mélangent en toutes proportions au-dessus de cette température.

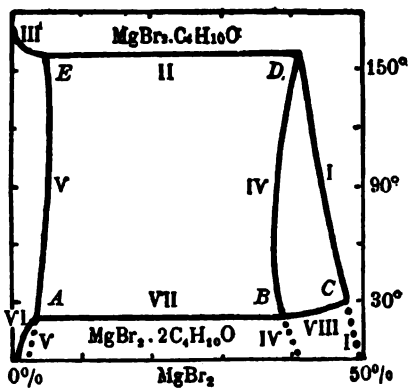


Fig. 9.

b) Le système $MgBr_2$—$(C_2H_5)_2O$ est le plus compliqué de tous ceux que j'ai observés pour les sels de magnésium, et mérite une description plus détaillée. Le diéthérate $MgBr_2 . 2(C_2H_5)_2O$, se dissout dans l'éther le long de la courbe VI *(fig. 9)*, jusqu'à son point de fusion sous sa solution (*A*, 22°,8) et donne le long de la ligne VII deux solutions immiscibles, jusqu'au point *B;* ici nous avons une seule solution, et la courbe de solubilité VIII se termine par le point distectique *C* à 30°: la combinaison $MgBr_2.2(C_2H_5)_2O$ se décompose en donnant l'éther et la combinaison $MgBr_2.(C_2H_5)_2O$ (monoéthérate). Le monoéthérate se dissout dans l'éther le long de la courbe I (sa solubilité diminue avec l'élévation de la température), qui se termine à *D,* où toutes les solutions éthériques du $MgBr_2$, contenant moins de 41 % de $MgBr_2$, déposent le monoéthérate le long de la ligne II à 158° jusqu'au point *E:* c'est seulement pour des concen-

Digitized by Google

trations moindres, que peut exister à 158° une solution du monoéthérate. Par élévation de température, les solutions du monoéthérate déposent le long de la courbe III le monoéthérate, jusqu'à ce que à 172° la solution ne contienne plus que 0,1 % de $MgBr_2$. — Les deux solutions immiscibles qui se forment le long de la ligne VII, changent leur composition avec la température, la solution supérieure selon la courbe V, l'inférieure selon la courbe IV ; toutes deux ont leurs points terminus sur la ligne II à 158° et, comme la courbe I, peuvent être observées au-dessous des courbes VII et VIII (elles sont indiquées par les lignes pointillées, *fig. 9*).

Les systèmes formant deux couches (solutions) immiscibles, ont encore été observés pour les acétals et les sels de magnésium ; les combinaisons moléculaires que j'ai obtenues ici ont la composition : $MgBr_2.2CH_2(OCH_3)_2$ (p. f. 112°, p. f. sous sa solution 106°) avec le méthylal et $MgI_2.2CH_3CH(OC_2H_5)_2$ (p. f. 86°, p. f. sous sa solution 77°) avec l'éthylal.

§ 11. — *Stabilité relative des combinaisons moléculaires du bromure et de l'iodure de magnésium.* — Ayant remarqué qu'un corps organique peut remplacer un autre dans les combinaisons moléculaires de $MgBr_2$ et de MgI_2 obtenues dans les systèmes examinés, j'ai étudié en détail ce phénomène; les résultats de plus d'une centaine d'expériences sont donnés dans le tableau suivant, qui montre l'ordre dans lequel un corps organique est remplacé par un autre dans les combinaisons moléculaires : chaque corps remplace celui de la ligne suivante; les corps placés sur une même ligne forment avec le sel des combinaisons d'une stabilité approximativement égale ; ils sont remplacés par les corps au-dessus d'eux et remplacent ceux qui sont au-dessous :

Urée.
Eau.
Aniline. Acétamide. Uréthane. Acide formique.
Alcool méthylique.

Digitized by Google

Alcool éthylique.
Acétonitrile. Anhydride acétique?
Acide acétique.
Acide propionique.
Acétate d'éthyle. Acétone.
Orthoformiate d'éthyle. Benzaldéhyde.
Acétate de méthyle.
Acétal. Chlorure d'acétyle?
Méthylal.
Ether éthylique.
Anisol.
Anéthol (ne forme pas de combinaison avec le $MgBr_2$ ni avec le MgI_2).

Ce tableau montre aussi la stabilité relative des combinaisons moléculaires: les sels de magnésium forment des combinaisons plus stables avec les substances inscrites en haut du tableau et moins stables avec celles d'en bas. L'ordre des substances de ce tableau n'a pas de relation directe avec celui de leurs constantes diélectriques, ni avec celui de leurs coefficients d'association. C'est seulement dans les substances contenant l'oxygène (qui se placent dans l'ordre suivant: eau-alcools-acides-éthers sels-aldéhydes-cétones-éthers), que les coefficients d'association ainsi que les constantes diélectriques diminuent de la première à la dernière. Mais les substances contenant l'azote (amides-amines-nitriles) ne présentent pas de régularité par rapport à ces constantes et l'influence prépondérante est partout exercée, semble-t-il, par la fonction chimique de ces substances. Si nous admettons que les molécules des substances organiques sont liées au sel de magnésium par l'oxygène ou par l'azote, nous pouvons dire que cette liaison est la plus forte pour l'oxygène hydroxylique H — O — R; l'oxygène du groupe carbonyle $O{=}C{<}$ vient ensuite, et la liaison est la plus faible pour l'oxygène des éthers R — O — R. De même pour l'azote, les combinaisons les plus stables sont formées par les substances ayant le groupe amino—NH_2 et les moins stables sont celles formées par le groupe —CN (§ 21, 13 et 14).

Digitized by Google

§ 12. — *Sur les courbes de solubilité.* — L'étude des diagrammes des systèmes décrits nous permet d'établir, dans les *figures 10* (où la concentration est donnée en pourcentages pondéraux de la combinaison moléculaire), et *11* (pourcentages moléculaires), une comparaison des courbes de solubilité des combinaisons moléculaires les plus importantes de la formule $MgX_2\,6R$ (où MgX_2 est le $MgBr_2$ ou le MgI_2 et R un corps organique) dans la substance organique formant la combinaison.

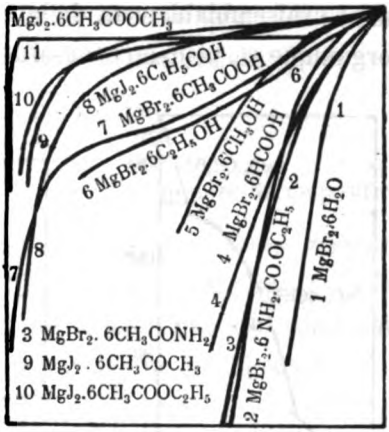


Fig. 10.

Toutes ces courbes ont le même point de départ, le point de fusion de la combinaison $MgX_2.6R$; pour faciliter la comparaison, leurs points eutectiques ou distectiques sont placés sur une même ordonnée, chaque courbe complète ayant donc dans le diagramme une même extension. Toutes ces courbes sont comprises entre la courbe de solubilité de l'hydrate $MgBr_2 . 6H_2O$ dans l'eau (ce système, ainsi que le système $MgI_2 — H_2O$, a été également étudié par moi) et la courbe de la solubilité de la combinaison

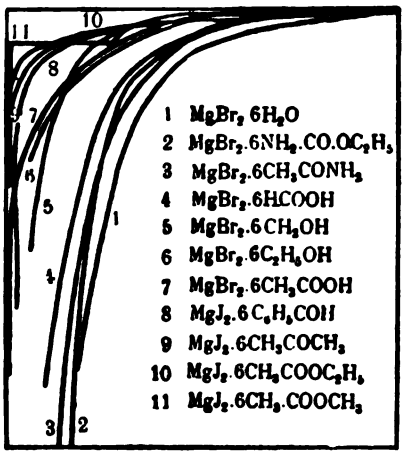


Fig. 11.

Digitized by Google

$MgI_2 . 6CH_3COOCH_3$ dans l'acétate de méthyle (*fig. 10 et 11*, courbes 1 et 11). Leur ordre est le même que celui de la stabilité des combinaisons moléculaires correspondantes (§ 11); il dépend donc vraisemblablement de la fonction chimique de la substance organique et, peut-être, aussi de son degré d'association. Comme

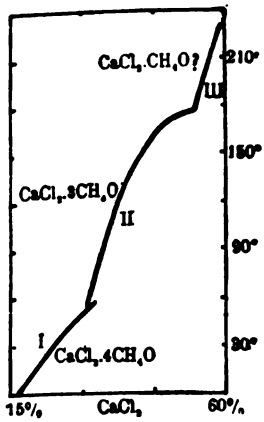


Fig. 12.

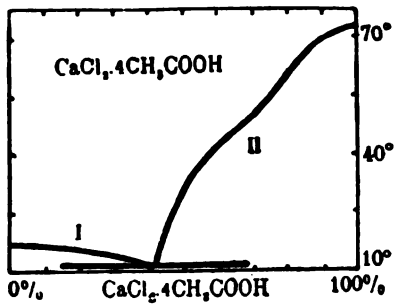


Fig. 13.

la forme des courbes de solubilité dépend de la chaleur de dissolution, cette dernière doit avoir aussi un rapport étroit avec le caractère chimique des corps organiques.

B. — Systèmes, dont un composant est le chlorure de calcium.

§ 13. — *Chlorure de calcium alcool — méthylique.* — Le système est composé des trois courbes de solubilité (*fig. 12*) des combinaisons moléculaires: $CaCl_2.4CH_3OH$ (courbe I, prenant fin dans le point distectique à 59°), $CaCl_2.3CH_3OH$ (courbe II, dont le point terminus est le point de fusion de cette combinaison à 178°) et probablement $CaCl_2.CH_3OH$ (courbe III, que j'ai pu observer jusqu'à la température de 230°). Tous les autres cristallalcoolates du chlorure de calcium ont trois

Digitized by Google

molécules d'alcool ; leurs courbes de solubilité dans les alcools correspondants sont de même allure que pour les cristallalcoolates du $MgBr_2$ (§ 6), l'ordre de leurs points de fusion concorde complètement avec celui observé pour les cristallalcoolates du bromure et de l'iodure de magnésium (§ 6) :

$CaCl_2 . 3 CH_3OH$	fond à	178°
$CaCl_2 . 3 C_2H_5OH$	»	97°
$CaCl_2 . 3$ norm. C_3H_7OH	»	87°-88°
$CaCl_2 . 3$ iso C_4H_9OH	»	105° (avec décomposition).

§ 14. — *Systèmes avec les acides et avec leurs dérivés.* — Les mêmes acides que pour les systèmes de $MgBr_2$ (§ 7) furent employés. L'acide formique ne donne pas de combinaisons cristallisables ; l'acide acétique forme une combinaison

$$CaCl_2 . 4CH_3COOH$$

dont le point de fusion est à 73°. La solubilité dans l'acide acétique est représentée dans le diagramme de la *figure 13 :* la courbe observée est tout à fait analogue à la courbe de solubilité de la combinaison $MgBr_2 . 6 CH_3COOH$ dans l'acide acétique (§ 7), le point eutectique entre l'acide acétique et la combinaison étant situé à 11°,1.

Le système chlorure de calcium — acétamide est caractérisé par plusieurs combinaisons moléculaires, dont les combinaisons $CaCl_2 . 6 CH_3CONH_2$ et $CaCl_2 . 3 CH_3CONH_2$ purent être observées avec certitude ; peut-être existe-t-il encore, outre les combinaisons contenant moins de trois molécules d'acétamide, la combinaison $CaCl_2 . 4 CH_3CONH_2$. Les courbes de solubilité sont semblables à celles du système $CaCl_2$—eau.

C. — Systémes : acétamide — sels de potassium et de sodium.

§ 15. — Les sels employés pour ces recherches furent : l'iodure de potassium, le bromure et l'iodure de sodium. Les

Digitized by Google

résultats obtenus montrèrent une analogie frappante entre les systèmes à acétamide et ceux des mêmes sels avec l'eau : analogie à laquelle, d'ailleurs, on devait s'attendre vu l'allure presque identique des courbes de solubilité de l'hydrate $MgBr_2.6H_2O$ dans l'eau, et de la combinaison $MgBr_2.6CH_3CONH_2$ dans l'acétamide (§ 12). L'iodure de potassium ne forme pas de combinaisons moléculaires avec l'acétamide, et le diagramme présente seulement deux courbes se coupant au point eutectique. Le bromure et l'iodure de sodium donnent chacun une seule combinaison avec deux molécules de l'acétamide ; chaque système consiste en trois courbes, présentant un point eutectique entre l'acétamide et la combinaison moléculaire, puis une courbe de solubilité de cette combinaison, se terminant au point distectique, et, au delà de ce point, une courbe de solubilité du sel dans l'acétamide. Je ne donne pas les figures, parce qu'elles sont tout à fait semblables aux diagrammes de solubilité des hydrates $NaBr.2H_2O$ et $NaI.2H_2O$ et de ces sels anhydres dans l'eau.

D. — Systèmes du chlorure et du bromure d'aluminium.

§ 16. — Les points de fusion de ces halogénures d'aluminium (194° pour le chlorure et 96° pour le bromure), ont rendu possible l'étude complète de presque tous les systèmes examinés. Les combinaisons moléculaires qui se forment dans ces systèmes sont encore plus déliquescentes que les combinaisons du bromure ou de l'iodure de magnésium, et se décomposent facilement en dégageant le HBr ou le HCl. Les propriétés du chlorure et du bromure d'aluminium contribuent aussi aux difficultés des observations ; toutes ces causes ont une influence sensible sur l'exactitude des valeurs obtenues.

§ 17. — *Systèmes avec le nitrobenzène.* — Je donne dans la

Digitized by Google

fig. 14 le diagramme du système $AlBr_3$—$C_6H_5NO_2$: il est typique pour un grand nombre de systèmes contenant un halogénure d'aluminium. Il montre que les deux composants forment une combinaison moléculaire, ayant la formule $AlBr_3.C_6H_5NO_2$ et le p. f. 87°. Le chlorure d'aluminium réagit autrement sur le nitrobenzène : comme on peut le voir dans la *fig. 15*, qui représente ce système, il se forme deux combinaisons moléculaires, dont la première a la formule $AlCl_3.2C_6H_5NO_2$ (elle fond à 30°,5 avec décomposition) et la seconde $AlCl_3.C_6H_5NO_2$, p. f. 90°. Ce type de diagramme est également fort répandu parmi les systèmes où le sel d'aluminium forme deux combinaisons moléculaires.

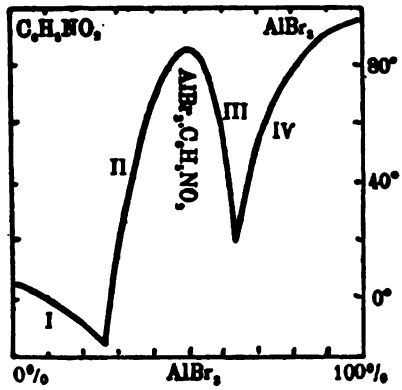


Fig. 14.

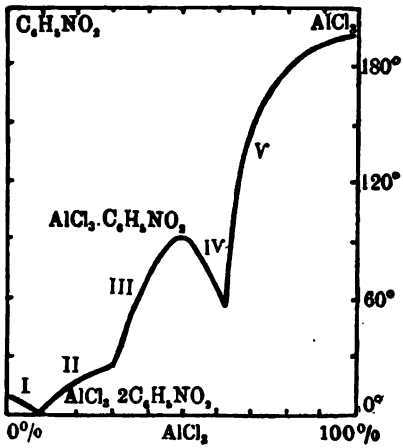


Fig. 15.

§ 18. — *Systèmes avec les trois chloronitrobenzènes et bromonitrobenzènes isomères.* — Les douze systèmes formés par ces corps organiques et le chlorure ou le bromure d'aluminium se caractérisent tous par une seule combinaison moléculaire de formule générale $AlX_3.C_6H_4XNO_2$. La *fig. 16* présente les trois systèmes : bromure d'aluminium-méta, para et orthochloronitrobenzènes, la *fig. 17* les trois systèmes : chlorure d'aluminium

Digitized by Google

— méta, para et orthobromonitrobenzènes. Les combinaisons moléculaires ont les points de fusion suivants :

	P. f. de la substance organique.	P. f. de la combinaison moléc. du $AlBr_3$	du $AlCl_3$
o $ClNO_2C_6H_4$	32°,5	83°,5	89°
m $ClNO_2C_6H_4$	44°,5	103°,5	104°
p $ClNO_2C_6H_4$	83°,5	115°	126°
o $BrNO_2C_6H_4$	38°,5	88°,5	100°
m $BrNO_2C_6H_4$.	54°,7	122°	116°
p $BrNO_2C_6H_4$	124°,5	144°	145°

Les points de fusion des combinaisons moléculaires suivent

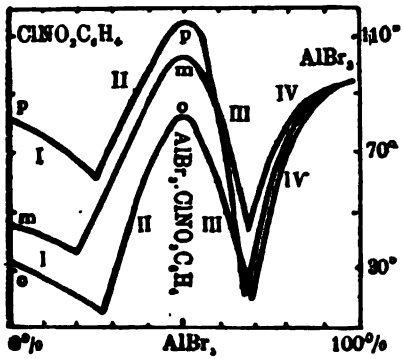


Fig. 16.

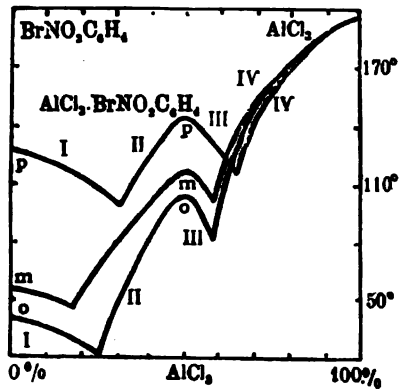


Fig. 17.

donc les points de fusion des corps organiques (comparez § 6, 7, 9), et sont les plus élevés pour les para-isomères, les plus bas pour les ortho-isomères. Les premiers points eutectiques, formés par le nitro - dérivé et la combinaison moléculaire, n'offrent pas de grandes différences pour les systèmes au chlorure ou au bromure d'aluminium et sont déterminés par les propriétés de la substance organique ; les seconds points eutectiques, formés par la combinaison moléculaire et le sel d'aluminium, au contraire, diffèrent beaucoup par leurs températures et par leur composition pour les systèmes avec le $AlCl_3$ et avec le $AlBr_3$.

Digitized by Google

C'est en général la moitié gauche du diagramme qui est la plus influencée par l'isomérie des corps organiques; cette influence de l'isomérie se montre non seulement dans les points de fusion des combinaisons moléculaires et dans les points eutectiques, mais aussi dans d'autres directions; par exemple les combinaisons moléculaires aux ortho nitro-dérivés cristallisent mieux que celles avec les dérivés méta et para, mais elles sont beaucoup plus déliquescentes que les autres combinaisons, etc.

J'ai étudié en outre les six systèmes du chlorure et du bromure d'aluminium avec les trois nitrotoluènes isomères. Nous avons ici une diversité plus grande, car le chlorure forme avec les ortho et méta isomères deux combinaisons moléculaires (diagramme pareil à la fig. 15), mais une seule avec le para isomère; le bromure, deux combinaisons avec l'ortho isomère et une seule avec les méta et para isomères.

§ 19. — *Systèmes avec les cétones et les chlorures des acides.* — De ces systèmes je n'ai étudié complètement que ceux du chlorure et du bromure d'aluminium avec la benzophénone et avec le chlorure de benzoyle, et seulement au point de vue qualitatif: $AlCl_3$ et $AlBr_3$—acétophénone. Il y a partout formation d'une seule combinaison très bien caractérisée, possédant les formules $AlX_3 . C_6H_5COC_6H_5$ et $AlX_3 . C_6H_5COCl$; tous ces systèmes présentent des diagrammes semblables à ceux de la fig. 14. Il faut noter les points de fusion très élevés des combinaisons : $AlCl_3 . C_6H_5COCl$ (93°) et $AlBr_3 . C_6H_5COCl$ (90°), tandis que le chlorure de benzoyle fond à — 0,°5 ; ces combinaisons sont parmi les plus stables de toutes les combinaisons moléculaires contenant du chlorure ou du bromure d'aluminium.

§ 20. — *Systèmes avec les hydrocarbures aromatiques.* — L'étude de ces systèmes fut entreprise pour s'assurer de l'existence des combinaisons moléculaires des sels d'aluminium avec le benzène et avec les autres hydrocarbures, décrites dans les

Digitized by Google

mémoires de différents auteurs. Les résultats de ces travaux ont permis de conclure qu'aucune combinaison moléculaire ne se forme entre le sel et l'hydrocarbure : tous les diagrammes étaient semblables et, comme l'indique la *fig. 18* (système bromure d'aluminium — benzène), ils consistaient seulement en deux courbes, qui se coupent au point eutectique. Le même type de diagramme fut observé pour le système bromure d'aluminium — bromure d'éthylène, où également la combinaison moléculaire décrite ne se forme pas.

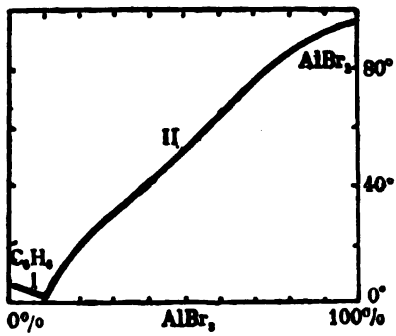


Fig. 18.

§ 21. — Mes mémoires relatifs aux systèmes mentionnés dans les paragraphes antérieurs et dans l'index suivant, ont été imprimés dans les périodiques russes suivants : Annales de l'Institut Polytechnique Pierre-le-Grand, à Saint-Pétersbourg (désignées par Ann. Pol.), et Journal de la Société chimique russe (désigné par Jour. Russe). Tous les articles sont pourvus d'un numéro de renvoi. Quelques systèmes sont aussi traités dans mon livre : « Sur les éthérates et autres combinaisons moléculaires du bromure et de l'iodure de magnésium », Saint-Pétersbourg, 1907.

1. Ether éthylique—$MgBr_2$ et MgI_2. Jour. Russe **35**, 610 (1903). Ann. Pol. **1**, 335 (1904). Zeit. anorg. Chemie **49**, 34 (1906).

2. Monoéthérate. Jour. Russe **38**, 554 (1906). Ann. Pol. **5**, 159 (1906). Zeit. anorg. Chemie **49**, 207 (1906).

3. Alcools primaires—$MgBr_2$. Jour. Russe **37** 1063 (1905). Ann. Pol. **3**, 315 (1905). Zeit. anorg. Chemie **52**, 9 (1907).

4. Alcools primaires—MgI_2. Jour. Russe **37**, 1090 (1905). Ann. Pol. **3**, 345 (1905).

Digitized by Google

5. Ethers sels—MgI_2. Jour. Russe **37**, 1186 (1905). Ann. Pol. **4**, 101 (1905).

6. Alcools secondaires et tertiaires—$MgBr_2$ et MgI_2. Ann. Pol. **5**, 191 (1906).

7. Acides—$MgBr_2$ et MgI_2. Ann. Pol. **5**, 293 (1906). Jour. Russe **38**, 1335 (1906). Zeit. anorg. Chemie **54**, 89 (1907).

8. Dérivés des acides—$MgBr_2$ et MgI_2. Ann. Pol. **5**, 317 (1906). Jour. Russe **39**, 102 (1907). Zeit. anorg. Chemie **61**, 100 (1909).

9. Aldéhydes, cétones, acétals—$MgBr_2$ et MgI_2. Ann. Pol. **6**, 39 (1906). Jour. Russe **38**, 1317 (1906). Zeit. anorg. Chemie **53**, 26 (1907).

10. Aniline, etc.—$MgBr_2$ et MgI_2. Ann. Pol. **6**, 77 (1906). Jour. Russe **38**, 1229 (1906). Zeit. anorg. Chemie **52**, 152 (1907).

11. Urée, uréthane—$MgBr_2$ et MgI_2. Ann. Pol. **6**, 101 (1906). Jour. Russe **39**, 168 (1907). Zeit. anorg. Chemie **61**, 113 (1909).

12. Cristallisabilité, points de fusion. Ann. Pol. **7**, 389 (1907). Jour. Russe **39**, 814 (1907). Zeit. anorg. Chemie **62**, 40 (1909).

13. Stabilité des comb. mol. Ann. Pol. **7**, 401 (1907). Jour. Russe **39**, 1548 (1907). Zeit. anorg. Chemie **62**, 45 (1909).

14. Structure des comb. mol. Ann. Pol. **7**, 425 (1907).

15. Courbes de solubilité. Ann. Pol. **7**, 451 (1907). Jour. Russe **41**, 1043 (1909). Zeit. anorg. Chemie **62**, 395 (1909).

16. Systèmes de $CaCl_2$. Ann. Pol. **5**, 355 (1906). Jour. Russe **38**, 1010 (1906).

17. Syst. de l'acétamide. Ann. Pol. **9**, 199 (1908). Jour. Russe **40**, 1415 (1908).

18. $AlBr_3$—benzènes nitrés. Ann. Pol. **11**, 261 (1909). Jour. Russe **41**, 1053 (1909).

19. $AlCl_3$—benzènes nitrés. Ann. Pol. **11**, 567 (1909). Jour. Russe **42**, 58 (1910).

Digitized by Google

20. $AlCl_3$, $AlBr_3$—hydrocarbures aromatiques. Ann. Pol. **12**, 1 (1909). Jour. Russe **41**, 1089 (1909).

21. $AlCl_3$, $AlBr_3$—cétones. Ann. Pol. **13**, 1 (1910). Jour. Russe **42**, 1298 (1910).

22. $AlBr_3$—bromure d'éthylène. Ann. Pol. **13**, 17 (1910). Jour. Russe **42**, 1308 (1910).

23. $AlCl_3$, $AlBr_3$—chlorure de benzoyle. Ann. Pol. **13**, 553 (1910). Jour. Russe **42**, 1310 (1910).

Saint-Pétersbourg-Sosnowka,
Institut Polytechnique Pierre-le-Grand
Laboratoire de chimie organique
Janvier 1911.

Digitized by Google

ESSAI DE COSMOLOGIE RATIONNELLE [1]

PAR M.

J.-A. LE BEL.

Le titre ci-dessus indique qu'il s'agit d'une théorie du système cosmique et non d'une description de ce système. Une théorie de ce genre ne sera rationnelle que si l'on admet que les forces agissant actuellement sur le monde cosmique ont été et sont capables de maintenir son fonctionnement dans le passé comme dans le présent et dans l'avenir. En un mot, il ne s'agit pas de justifier l'existence du monde pendant une période limitée, si grande qu'elle soit, il faut trouver les causes capables d'entretenir un cycle indéfini, et toute solution ne répondant pas à cette condition doit être rejetée. L'hypothèse des créations et des cataclysmes que l'école de Cuvier plaçait à la suite de chaque période géologique ne rentre pas dans la série des phénomènes naturels possibles ; elle sera donc exclue de cette étude car l'action d'une force intelligente ne peut être admise que dans le domaine des faits psychiques.

L'idée que le monde tourne toujours dans le même cercle date de très loin, et les anciens philosophes avaient imaginé pour la caractériser le symbole du serpent qui se mord la queue ; dans les temps modernes, elle a été soutenue par Buffon et le philosophe Kant, néanmoins elle a perdu du terrain parce que la géologie nous a appris que la vie paraît avoir commencé sur terre,

[1] Mémoire reçu le 10 avril 1911 *(Réd.)*.

Digitized by Google

après une période d'incandescence, par des animaux et plantes d'espèces inférieures qui se sont perfectionnés, et surtout parce que nous ignorons ce que devient la chaleur des étoiles qui semble devoir se perdre dans l'espace; cependant, divers auteurs ont proposé des solutions justifiant l'idée d'un cycle; nous allons exposer ces divers systèmes cosmiques en essayant de les compléter, c'est-à-dire de discuter les hypothèses nécessaires pour arriver à un cycle. Le meilleur système sera celui qui nécessitera le moins d'hypothèses.

Théorie de Laplace.

Le système cosmologique le plus connu est celui du mathématicien Laplace, qui avait supposé que la matière primitivement répandue dans tout l'espace céleste s'est concentrée peu à peu pour former les étoiles et les planètes. La transformation du mouvement en chaleur, découverte ultérieurement, expliquait la chaleur des astres pendant un certain temps, d'autant plus que celle-ci semblait avoir diminué pendant les époques géologiques, ce qui a depuis été reconnu faux. On supposait que la vie avait apparu par génération spontanée, et les théories développées par Lamark et Darwin justifiaient le perfectionnement successif des êtres vivants, dont les évolutions successives ont été mises en lumière par Hæckel et Perrier. D'un autre côté, les remarquables travaux de Lyell sur l'effet des causes actuelles (eaux et volcans), nous mettaient à même de comprendre les changements survenus dans les couches terrestres sans avoir besoin de recourir à l'hypothèse de nouveaux cataclysmes admis par les anciens géologues.

Ce système présentait un ensemble très séduisant et logique en apparence, néanmoins il pèche par la base, car il ne fournit pas du tout l'explication d'une existence indéfinie de l'univers cosmique ; c'est peut-être la raison de la faveur dont il jouit dans

Digitized by Google

certains milieux. M. Ad. Hirn, plus tard Ritter et d'autres encore, ont fait des calculs sur la durée du soleil en supposant que les matières qui le forment se concentrent; or, on est arrivé ainsi à la durée maximum de 12 millions d'années, qui est notoirement insuffisante, car l'époque glaciaire seule est évaluée à 100 millions! Si l'on cherchait à l'augmenter, en invoquant la chaleur de combinaison des éléments dissociés, on n'arriverait pas à l'allonger de beaucoup.

Pour ce qui est du passé, on arrive à des chiffres plus respectables, mais non infinis : en effet, quoique l'espace céleste soit illimité, la matière qui a pu se concentrer sur le soleil n'a pas occupé tout cet espace, car, à partir d'une certaine distance, elle a dû se diriger sur d'autres étoiles voisines. Donc, l'espace parcouru et la quantité de matière attirable par le soleil sont limités l'un et l'autre, et la quantité de chaleur engendrée par ces chutes est une quantité finie, si grande qu'elle soit! La théorie de Laplace ne peut donc expliquer la permanence du système solaire ni dans le passé ni dans l'avenir; elle est même exactement le contraire d'un système cyclique ou d'un état d'équilibre, et si nous avons pris la peine de développer si longuement les raisons qui établissent son insuffisance, c'est qu'elle jouit encore de la faveur d'être soutenue par des savants très distingués.

Théorie de la dégradation.

On peut admettre avec une certaine probabilité qu'une partie de la matière des étoiles a la propriété de se décomposer à la façon du radium, soit par l'effet même de la température énorme qui existe au centre de ces astres, soit sous l'influence des matières radiantes, ou par les deux causes réunies, quoique Mme Curie ait démontré que dans les conditions du laboratoire cette dégradation n'a pas lieu. Une pareille décomposition au-

Digitized by Google

rait pour effet le dégagement d'une quantité énorme de chaleur (118 calories à l'heure pour le radium) et elle serait assurément capable de fournir pendant toute la durée des époques azoïques et paléozoïques la chaleur perdue par les étoiles. Néanmoins nous n'avons pas encore là une théorie cyclique, puisque la quantité de matière existant sur chaque étoile est limitée, et si cette matière se reconstituait sur l'étoile elle-même, elle absorberait exactement la quantité de calories dégagées. On ne peut arriver à un véritable cycle que si cette synthèse se produit, non sur l'étoile, mais dans l'espace céleste auquel serait empruntée l'énergie nécessaire, et si l'attraction universelle ramène aux étoiles cette matière condensée. M. Arrhenius[1] a indiqué une cause qui peut produire la diffusion de la matière des étoiles dans l'espace céleste, c'est la pression lumineuse qui s'exerce sur les poussières suffisamment fines. On ne voit pas sous quelle influence cette poussière cosmique peut se condenser, mais il y a un autre élément qui peut quitter le soleil, c'est l'électron dont la masse est la 2000me partie de celle de l'atome d'hydrogène et qui constitue le rayon β du radium. Ces électrons ne peuvent pas rester isolés et leur recombinaison avec les atomes est presque certaine. On pourrait objecter que ces poussières retomberaient plutôt sur les grosses étoiles que sur les petites et qu'une concentration du monde cosmique en résulterait tout comme dans le système de Laplace, mais ces poussières quoique alourdies seront encore plus ou moins soumises à la pression lumineuse, qui tendra à les écarter des étoiles très chaudes; on conçoit donc la possibilité d'un équilibre. Si, comme il est possible, cette poussière est plus apte que les autres corps à se décomposer de nouveau, c'est-à-dire, si elle se rapproche des matières radiantes telles que l'urane, le thorium, etc., une étoile s'échauffera d'autant plus à mesure que ces chutes seront

[1] Evolution des mondes, chez Béranger, Paris. Lire aussi la suite publ' Leipzig en 1908 et qui renferme un historique important de l'évolution de

Digitized by Google

plus considérables; or, ces poussières seront surtout abondantes dans les régions où il y aura beaucoup d'étoiles. On arriverait par là à justifier les hautes températures qu'atteignent les étoiles placées dans les régions centrales de la voie lactée. Nous ne développerons pas davantage ces conséquences cosmiques parce qu'elles sont sensiblement les mêmes que pour les autres systèmes, mais il est certain que la théorie de la dégradation ainsi complétée peut expliquer l'existence d'un cycle cosmique.

Théorie de la matière radiante.

On sait que M. et Mme Curie ont observé que le radium dégage 118 calories à l'heure, et que ces physiciens ont supposé d'abord que cette énorme production était due à la transformation, en chaleur, d'une radiation très pénétrante. Si cette radiation pénétrante était due à la transformation, dans l'espace, de la lumière émise par les étoiles, on posséderait la théorie rationnelle de la chaleur des étoiles. On sait que ces deux illustres savants n'ont pas réussi à intercepter le rayonnement qu'ils supposaient agir sur le radium, mais comme ces rayons sont forcément très pénétrants et comme les expériences de ce genre n'ont pas une précision dépassant le centième, on peut encore maintenant admettre l'existence d'un rayon de ce genre.

Cependant, depuis la découverte de la dissociation du radium, cette opinion a perdu du terrain; on sait, en effet, que le radium se décompose en émanation, corps pondérable qui fournit lui-même de l'hélium; de plus, il émet des rayons α composés d'atomes d'hélium électrisés, des rayons β formés d'électrons qui sont des corpuscules possèdant une certaine masse, et des rayons γ, les seuls qui soient vraiment dus à une vibration; le radium n'a donc pas une durée indéfinie! Lorsque l'on a ensuite découvert que le radium provenait d'une transformation très lente de l'urane, substance qui existe en quantités assez impor-

Digitized by Google

tantes, on a de nouveau songé à expliquer la chaleur des astres par la décomposition de ces substances. MM. Debierne et Marquert ont fait, à ce sujet, d'intéressantes conférences; mais si satisfaisante que soit la perspective d'une longue durée assurée au soleil par un phénomène de ce genre, il est tout de même limité, car l'urane n'existe pas en quantité indéfinie. Si, au contraire, comme il est probable, l'urane se reforme sous une influence telle que les rayons chimiques ou la chaleur astrale, il absorberait exactement autant de calories que sa décomposition en a dégagé, et il n'y aurait pas de production de chaleur.

Nous ne trouvons la théorie rationnelle cherchée, que si nous admettons : 1° que l'urane et le radium agissent comme transformateurs d'un rayon comme le supposaient primitivement M. et Mme Curie; 2° que l'urane se régénère sous des influences telles que la lumière, la chaleur ou la pression. Bien entendu cette régénération de l'urane absorberait autant de calories que sa décomposition en a dégagé, mais l'autre partie de chaleur *celle qui provient de la transformation* du rayonnement inconnu aurait profité à l'étoile ou à la planète.

L'hypothèse de M. et Mme Curie est alors presque semblable à celle de Tissot, qu'on va exposer, excepté que ce dernier attribuait à toute la matière, la propriété d'agir comme transformateur d'un rayonnement, alors que les Curie la supposaient limitée aux corps radioactifs.

Théorie de Tissot.

L'idée que les étoiles recouvrent la chaleur qu'elles ont perdue par l'entremise d'un rayonnement émis par l'éther, et qui proviendrait lui-même de la transformation des rayons calorifiques et lumineux issus de ces étoiles, a été exposée pour la première fois par l'ingénieur des mines Tissot dans la préface de sa géologie algérienne. Si on a refusé de l'admettre, c'est

Digitized by Google

qu'elle semblait en contradiction avec le principe de Carnot, à savoir que si un corps à la température T transmet sa chaleur à un autre corps à la température T_0, un phénomène quelconque ou une machine même parfaite ne peut utiliser que $\frac{T - T_0}{T}$; si l'espace céleste était à une température finie T_0, le rayonnement supposé par Tissot ne pourrait pas ramener tout le calorique. Mais, pour appliquer à l'éther les lois qui régissent les échanges de température entre des corps pesants, il faudrait que l'éther ait à la fois une température et une capacité calorifique. Or, si l'on voulait définir la température de l'éther en un point de l'espace céleste par celle qu'atteindrait un corps pesant placé sur ce point, ce serait très critiquable, car par exemple un corps placé dans l'eau s'échauffe par les rayons qui la traversent, et atteint une température qui n'a avec celle de l'eau qu'un rapport indirect, à savoir qu'elle est limitée par la perte de chaleur due au contact. Si, au contraire, on voulait définir la température de l'éther par l'énergie renfermée dans l'unité de volume, on la trouverait égale à zéro, puisque l'éther n'a pas de masse comparable aux corps pesants; alors $\frac{T - T_0}{T}$ devient égal à l'unité.

Il n'y a donc pas de contradiction *absolue* entre l'hypothèse de Tissot et les principes thermiques relatifs aux corps pesants; l'espace céleste se comporterait comme un miroir parfait, avec la différence que ce qu'il renvoie n'est pas le rayon primitif, mais une radiation qui en dérive. MM. Tickoff, en Russie, et Nordmann, en France, ont démontré que l'éther exerce en effet sur la lumière une action analogue à celle des corps lourds, c'est-à-dire que la vitesse de la lumière dépend de la longueur d'onde, et une absorption suivie d'une transformation devient par cela même probable.

De mon côté, j'ai montré que les roches (excepté le calcaire) s'échauffent légèrement par l'effet d'une radiation qu'on peut

Digitized by Google

intercepter partiellement. J'ai aussi observé des différences thermiques sur une bobine de fil de platine fin placée au maximum de température d'un tube chaud. Ces constantes peuvent, il est vrai, être dues à d'autres causes que les rayons qui échauffent les corps célestes, mais elles indiquent tout de même qu'il existe des phénomènes du genre de ceux invoqués par Tissot.

Conséquences de la théorie de Tissot.

D'après les idées exposées ci-dessus, la chaleur récupérée par une étoile, le soleil par exemple, peut se décomposer en trois parties : 1° celle qui provient du soleil lui-même et que l'espace céleste lui renvoie; 2° celle qui lui arrive directement ou indirectement des autres étoiles de la voie lactée; 3° celle qui provient des nébuleuses étrangères à la voie lactée. La dernière partie est probablement peu importante à cause de l'énorme éloignement de ces nébuleuses; elle est en tout cas indépendante de la position du soleil sur la voie lactée. Quant aux deux premières, nous ne connaissons pas leur importance relative, mais nous pouvons affirmer que la fraction de la chaleur solaire qui lui est renvoyée directement par l'espace céleste ne dépend pas de sa position sur la voie lactée, mais seulement de la qualité du rayonnement qu'il émet.

Au contraire, la quantité de chaleur provenant des étoiles de la voie lactée et que l'éther renvoie au soleil dépend essentiellement de la position du soleil sur celle-ci. Comme l'éther peut absorber non seulement la lumière d'une étoile, mais peut-être même une fraction du rayonnement provenant de sa transformation, la chaleur provenant d'une étoile et qui revient au soleil n'est pas exactement en raison inverse du carré de la distance R des deux astres; néanmoins l'expression $\frac{MT}{R^2}$ en donnera la valeur approchée, M étant une constante dépendant des deux

Digitized by Google

astres et T la température de l'étoile ; la somme de ces expressions représente l'effet total de la voie lactée sur le soleil.

Il résulte immédiatement de là que les étoiles doivent être d'autant plus chaudes qu'elles sont situées plus centralement dans la voie lactée ; or, cette conclusion se confirme très bien (voir Lockyer, Evolution inorganique, chez Alcan). On a constaté que les étoiles voisines du soleil, reconnaissables à leurs mouvements angulaires rapides et aussi parce qu'elles sont également distribuées sur la voûte céleste, ont comme lui des spectres métalliques. Les étoiles plus chaudes à spectres simplifiés dits protométalliques, et les étoiles gazeuses sont situées sur la voie lactée ou dans son voisinage immédiat, et leur température peut s'élever à 20,000 ou 25,000°.

Epoque glaciaire.

Quant au soleil lui-même, nous savons d'une façon certaine qu'il est mobile, mais nous ne connaissons qu'un petit arc de sa trajectoire. Le mouvement qu'il effectue avec une vitesse environ double de celle de la terre, le rapproche de la constellation Hercule située dans un point de l'hémisphère nord, riche en étoiles et voisin d'un des points de bifurcation de la voie lactée où on a signalé une grande quantité d'étoiles chaudes ; tandis que la région de l'hémisphère sud, d'où le soleil paraît venir, est relativement pauvre en étoiles. La conclusion qui en résulte est que nous devons sortir d'une période de froid et que la chaleur va augmenter de plus en plus.

Cette conclusion est confirmée aussi bien que la précédente ; tout le monde sait, en effet, que nous sortons d'une période glaciaire. La grandeur des surfaces recouvertes de glaces est moins connue ; on la trouve indiquée sur l'atlas géologique publié chez de Perthes, à Gotha. Non seulement la glaciation qui recouvrait toute la Suisse, la péninsule scandinave et le Canada a rétrogradé,

Digitized by Google

mais, ce qui est fort important, ce mouvement a continué dans les temps historiques, pendant lesquels la terre s'est notablement réchauffée. On a signalé que les Gaulois ont traversé le Tibre sur la glace, alors que ce fleuve ne gèle plus jamais aujourd'hui. Mais les résultats les plus graves se produisent dans les zones voisines des grands déserts, lesquels s'étendent au nord et au sud. Par exemple, les Garamantes qui occupaient le Sahara possédaient autrefois des villes florissantes dont les ruines sont aujourd'hui envahies par les sables; plus au sud, le lac Tchad dessèche, le Nil a vu faiblir son débit et, de l'autre côté de l'Equateur, le Zambèze subit la même diminution. Malheureusement, il est plus que probable que ce dessèchement de la terre va continuer.

Autres époques glaciaires.

On peut prévoir, par la théorie de Tissot, encore d'autres faits plus éloignés : la trajectoire du soleil ne peut pas être rectiligne, ni même régulière, puisqu'il est obligé de traverser tout un réseau d'étoiles; il a donc dû occuper des positions très diverses sur la voie lactée, et chaque fois qu'il a été rejeté vers une position éloignée, des périodes de froid ont dû se produire. Ces dernières ont dû être plus importantes quand il a été à l'extérieur de l'anneau qui forme notre nébuleuse. Or, les géologues ont d'abord signalé une période glaciaire cambrienne (Bull. de la Soc. de Géographie, 1908, p. 480). Plus récemment (Révil, Revue des sciences, 1910) on a signalé trois périodes glaciaires certaines et deux douteuses; leur nombre va sans doute croître encore. On est arrivé à dater les anciennes périodes glaciaires par l'étude des moraines et des traces de glaciers recouvertes de sédiments dont on connait l'âge géologique. L'aspect des massifs qui ont émergé de tout temps m'avait confirmé antérieurement dans cette idée; par exemple, les rivières bretonnes présentent

Digitized by Google

une analogie évidente avec les fiords norvégiens, et le paysage rappelle invinciblement l'idée d'un rabotage glaciaire; en Auvergne aussi on trouve une foule de pics isolés, dont la formation ne s'explique pas par l'action des eaux, et qui ont exactement la forme de ces îlots rocheux émergeant au milieu des glaciers (Jardins ou Nunatakers); la glaciation d'Auvergne semble au reste plus récente. Aucun de ces deux pays n'est signalé comme ayant été recouvert de glace pendant la dernière période glaciaire, mais comme ces plateaux ont émergé de tout temps, ils ne fournissent pas de date à la glaciation.

L'existence de ces anciennes périodes glaciaires est une conséquence tellement nécessaire de la théorie de Tissot que j'ai hésité à écrire cet opuscule jusqu'au moment où cette vérification est devenue un fait scientifique avéré.

Quoique cela sorte un peu du sujet, il est utile de faire remarquer combien la connaissance des anciennes périodes glaciaires facilite la compréhension de l'histoire géologique terrestre : l'effet des causes actuelles, si bien décrit par Lyell, semblait tout de même insuffisant pour expliquer les grands changements qui ont eu lieu d'une période à l'autre; par exemple, nous voyons l'immense période crétacée se dérouler avec des changements minimes dans la flore, la faune et la forme des continents; or, subitement tout change et nous passons à la période tertiaire si brusquement que les savants qui ont cru aux cataclysmes sont presque excusables.

Mais s'il est intervenu une période glaciaire, tout s'explique naturellement : ce refroidissement suivi d'un nouvel échauffement a produit des dilatations inégales du noyau liquide et de la croûte solide et, au moment où le noyau s'est contracté, les morceaux solides de la croûte ont dû entrer en conflit; de là sont résultés les changements importants des continents. Ces changements et l'arrivée du froid ont alors provoqué des émigrations d'animaux et de plantes que nous connaissons surtout bien pour

Digitized by Google

le passage de l'époque tertiaire à l'époque actuelle. On sait en effet que le Spitzberg et les deux régions polaires possédaient à l'époque tertiaire la flore de l'Europe moyenne. Les migrations des animaux ne sont pas moins remarquables, puisque dans nos pays le mammouth et le rhinocéros ont été remplacés par l'élan et le renne, qui sont repartis vers le nord ; mais un certain nombre de changements ont persisté par la destruction d'espèces et l'acclimatation de certaines autres. L'action glaciaire est une cause, sinon actuelle, du moins naturelle dont nous avons subi les effets !

Caléfaction.

Nous avons déjà dit que le soleil se dirige vers un point du firmament, qu'on a appelé l'apex solaire, qui est près de la constellation d'Hercule et voisin de la voie lactée, mais non directement situé dessus. Cependant, il doit arriver dans la suite des temps que notre système solaire s'engagera dans les régions centrales de la voie lactée, et cela a déjà dû arriver dans le passé ; la théorie indique qu'à ce moment la chaleur solaire a dû être et sera de nouveau fortement augmentée. Cela résulte même, en dehors de toute théorie de ce fait, que toutes les étoiles occupant cette position se trouvent à des températures qui peuvent dépasser 20,000 degrés et, par analogie, nous sommes forcés d'admettre que la même position du soleil amènera les mêmes effets. Il n'est pas certain que la température du soleil arriverait à égaler celle des étoiles chaudes de masse plus grande, mais elle serait fatalement très augmentée ainsi que l'activité des volcans. On peut appeler ces périodes époques d'hyperincandescence ou de caléfaction ; c'est certainement à ces moments que les volcans lunaires ont dû prendre leur forme actuelle, et les changements produits ont été sûrement plus importants encore que ceux dûs à la glaciation ; l'effet de ces caléfactions sera discuté au chapitre suivant.

Digitized by Google

Des corps planétaires. Aérolithes.

Il va de soi que tous les corps qui gravitent autour du soleil sont également soumis à la loi cyclique; c'est précisément à propos d'eux qu'on a fait le plus d'objections à la possibilité d'un cycle, il importe donc de discuter tout ce qui les concerne, avec une attention particulière.

Les plus petits corps planétaires sont les aérolithes, aussi appelés étoiles filantes quand ils ne font que traverser l'atmosphère supérieure; leur importance consiste dans l'apport de matière qu'ils amènent sur les planètes. On en trouve une description excellente due à M. St. Meunier (*Revue des Deux-Mondes*, sept. 1910).

La façon dont les étoiles filantes apparaissent dans le ciel prouve qu'elles font partie du système solaire. En effet, si elles provenaient des espaces célestes selon les idées de Laplace, elles devraient apparaître à un point quelconque du firmament; or, on a observé depuis longtemps qu'elles paraissent sortir de certaines constellations et on les a même classées en Léonides, Perséides, etc.

Quant à la structure des aérolithes elle est si évidemment volcanique que M. St. Meunier, quoique partisan d'idées différentes sur leur origine, ne peut s'empêcher de faire remarquer que toute une classe d'entre eux possède les caractères d'une brèche composée de plusieurs espèces de roches arrachées à des couches différentes. Le gaz qui a opéré ce mélange ne peut être de la vapeur d'eau, car autrement, dit-il très justement, les parties métalliques des aérolithes seraient oxydées. Tel est le cas de la pierre météoroïque célèbre, connue sous le nom de Pallasite, qui est formée de gouttes de roche siliceuse incluses dans une masse de fer. J'en possède un autre, tombé à Kuyahynia en Hongrie qui, à l'inverse du précédent, renferme des grains de

Digitized by Google

pyrite et de fer enclavés dans la roche siliceuse; dans les deux le brassage est évident. M. Friedel qui avait fait scier un morceau de fer de la chute de Canon Diablo a même trouvé de la pyrite enclavée dans le fer, ce qui indique un refroidissement rapide après le brassage, autrement le soufre se serait répandu dans la masse du fer. Or, où trouver, sinon sur le soleil, des explosions causées par des gaz non oxydants et capables de lancer de pareils projectiles dans l'espace?

On a objecté que les gaz qui se dégagent dans la masse solaire ne peuvent pas avoir une vitesse suffisante pour les lancer jusqu'à la distance des planètes; ces calculs sont basés sur la vitesse des molécules gazeuses à 6000°. Mais si on applique la fente du spectroscope sur l'image du soleil, on constate que les raies de certains gaz sont déplacées assez notablement aux endroits où se produisent les jets de gaz, ce qui indique que quelle que soit leur origine, ils ont des vitesses qui atteignent une fraction sensible de *celle de la lumière,* vitesses suffisantes pour produire des effets de ce genre.

L'origine de ces gaz ne peut pas être la dissociation des silicates, car ils renfermeraient de l'oxygène et n'auraient pas la vitesse qu'on observe. On ne peut s'expliquer leur formation que par la dissociation des atomes eux-mêmes sous l'influence d'une température très élevée du noyau solaire. L'hypothèse de Tissot expliquerait bien que les couches centrales atteignent des températures très supérieures à celle de la photosphère, la pression qui est également énorme doit s'opposer à cette dissociation et l'on se rend compte de l'état instable du soleil qui est soumis à des explosions perpétuelles, analogues à celles des Geysers, et que l'on constate. Les gaz provenant de ces dissociations seraient des atomes d'hélium et d'hydrogène, et l'on sait que lorsque le radium se dissocie, l'hélium atteint des vitesses de ce genre; ce sont les rayons α.

Quelle que soit la cause des chutes d'aérolithes, si on suppose

Digitized by Google

que les époques géologiques ont duré dix milliards d'années et qu'on évalue la chute annuelle à 1000 mètres cubes, on arrive au volume $10^{10+3} = 10^{13}$, tandis que le volume de la terre est de l'ordre 10^{21}; celui-ci n'aurait donc augmenté que $\frac{1}{10^8}$ chiffre qui resterait insignifiant, même si on s'était trompé de quelques zéros; mais aux époques de caléfaction du soleil qui ont pu être tout aussi longues que celles de nos périodes géologiques, ce phénomène a dû singulièrement augmenter d'intensité, et de ce fait un accroissement du volume de la terre est possible.

D'un autre côté, la terre subit des pertes de matière : d'abord les matières radioactives engendrent de l'hélium qui quitte notre atmosphère; ensuite, par l'effet du phénomène de la pression lumineuse, discuté par Arrhenius à propos du soleil lui-même, des poussières peuvent quitter l'atmosphère terrestre. L'importance relative de ces pertes semble difficilement compenser l'apport de matière des aérolithes; néanmoins la chose est possible, et à la rigueur on peut admettre une persistance indéfinie de la terre.

Si, au contraire, l'apport des aérolithes n'est pas compensé, les planètes et la terre devraient grandir indéfiniment aux dépens du soleil, ce qui est inadmissible; pour arriver à un cycle, il faut alors admettre que les planètes finiront l'une après l'autre par se réunir au soleil, tandis que dans la zone des petites planètes les aérolithes en reconstituent de nouvelles. C'est presque l'ancienne idée de Plateau, qui faisait tourner une goutte d'huile dans un liquide de même densité, ce qui produisait d'abord un anneau, ensuite de petites sphères simulant des planètes, expérience qui réussit par des phénomènes capillaires fort différents de la réalité, mais qui figure bien la chose.

En tout cas, nous savons qu'un cycle est possible et sommes dispensés d'admettre la fin du système planétaire.

Digitized by Google

Planètes.

Diverses objections ont été faites à la théorie cyclique des planètes : on a dit que l'acide carbonique, très abondant à l'époque houillière, finira par manquer parce qu'il est absorbé par les alcalis issus de la décomposition des roches granitiques, et que ces carbonates réagissant sur les sels de chaux et de magnésie, forment au fond de la mer des couches de calcaire et de dolomie insolubles et soustraites à la circulation. Ce phénomène est très réel, en effet, mais on en trouve la cause compensatrice dans un autre phénomène mis en lumière par M. A. Gautier pour expliquer l'existence des sources chaudes :

Parmi les morceaux qui composent la croûte terrestre, les uns s'élèvent et d'autres s'enfoncent sous l'influence même du poids des dépôts que l'eau leur apporte ; il s'en suit que certains sédiments doivent atteindre la région des matières fondues siliceuses, et celles-ci réagiront sur les carbonates pour remettre l'acide carbonique en liberté. Les sources minérales riches en acide carbonique, et les fissures du sol qui le dégagent à l'état gazeux, (grottes du chien) sont la preuve que ce phénomène fonctionne déjà, et comme il est destiné à augmenter à mesure que les couches sédimentaires s'enfoncent plus bas, il y a ou il y aura compensation.

Mais le grand argument des adversaires de la théorie cyclique, c'est qu'à l'époque de caléfaction correspondant aux volcans lunaires, la vie semble avoir disparu complètement, et qu'on ne trouve dans les roches primitives aucune trace de fossiles ! Or, disent-ils, la génération spontanée est irréalisable ; donc nous avons la preuve d'une création, suivie naturellement d'une destruction finale. Nous avons déjà montré que l'existence d'une période de caléfaction s'explique au moins aussi bien dans les théories cycliques que dans celle de Laplace ; mais il n'est pas

Digitized by Google

démontré que la vie ait cessé à la surface de la terre, ni surtout sur les planètes plus éloignées du soleil. Quand celui-ci s'est engagé dans les parties centrales de la voie lactée, son régime de température a été celui des étoiles chaudes que nous y voyons à présent et qui atteignent 20,000° et même 25,000°; mais comme la masse du soleil est moindre, il n'a pas dû s'échauffer aussi fort, et si nous admettons que sa température a doublé ou triplé, nous serons au-dessus de la vérité. Il n'en résulte aucunement que les planètes soient arrivées à l'incandescence. Si à l'équateur la température de la terre a atteint le voisinage de 100°, animaux et végétaux de grande taille ont dû périr; mais les végétaux inférieurs, dont quelques-uns peuvent subsister dans les sources chaudes au-dessus de 50°, ont pu survivre aux pôles, et même leurs spores passer d'un pôle à l'autre sous l'influence des vents. Par contre, l'action des volcans et celle des eaux ont dû fortement augmenter, et de là a pu résulter le passage rapide des roches sédimentaires à l'état cristallin et la destruction des fossiles.

Si, au contraire, il était établi que les planètes doivent se réunir au soleil, cette réunion ne se fera que successivement, et la vie a dû se conserver sur les plus éloignées; pour qu'il y ait cycle, il suffit que les planètes nouvelles puissent se peupler à leur tour. On doit à M. Arrhenius d'avoir mis en lumière la possibilité du transport de germes d'une planète à l'autre; ce transport peut être effectué soit par l'effet de la pression lumineuse qui agirait sur les spores pour leur faire quitter une planète, soit parce que les spores sont enlevées par un aérolithe et finiront par atteindre les planètes nouvellement formées, ou celles où momentanément la vie a cessé. On a objecté que les germes sont détruits par les rayons chimiques et que la lumière solaire a dû les tuer pendant leur trajet d'une planète à l'autre, mais la destruction radicale des germes n'a été observée qu'avec la lumière de la lampe à mercure, laquelle est composée de raies

Digitized by Google

isolées alors que celle du soleil a un spectre continu et ne parait pas arrêter la vie des plantes même au sommet des hautes montagnes, sur les plateaux du Thibet par exemple. En tout cas, une anfractuosité d'un aérolithe peut abriter une spore contre n'importe quel rayon. Le transport d'un germe d'une planète à l'autre a dû être très rare, mais s'il s'est produit une fois en un million d'années cela suffit, et même cet événement a dû se renouveler à plusieurs reprises dans la suite des temps passés. Il en résulte que les êtres vivants n'ont pas forcément la même origine et cela expliquerait qu'il se trouve des lacunes parmi eux si on veut les ranger en série continue; M. Hæckel a signalé qu'il en existe en effet.

En résumé, nous nous sommes appuyés sur la nécessité absolue d'un cycle, c'est-à-dire, nous avons admis que l'univers cosmique a fonctionné et fonctionnera indéfiniment par ses propres moyens. Nous en avons conclu que la chaleur perdue par les étoiles leur fait retour sous une forme quelconque. Ensuite, nous avons posé ce dilemme : ce retour ne peut avoir lieu que par une matière pesante, ou par un mouvement vibratoire de l'éther ou d'un autre fluide, mais l'une comme l'autre doivent prendre naissance dans l'espace céleste pour lui emprunter son énergie. Entre ces deux hypothèses il y a exactement la même différence qu'entre la théorie newtonnienne de l'émission de la lumière, et celle des ondulations; nous sommes si bien habitués à cette dernière, que nous sommes tentés, par analogie, de penser que c'est par l'intermédiaire d'une vibration que l'énergie fait retour aux étoiles, plutôt que par la chute de molécules matérielles qui devraient traverser des espaces plus grands que ceux qui nous séparent des nébuleuses les plus éloignées. On comprend aussi plus facilement que l'effet d'une vibration pénétrante se fasse sentir dans les couches centrales du soleil, tandis qu'une chute de poussières cosmiques ne constituerait qu'un phénomène superficiel et n'explique point l'état instable

Digitized by Google

et le volcanisme violent qu'on constate dans les couches profondes de cet astre. Néanmoins, c'est à l'expérience qu'il appartiendra de trancher entre les deux hypothèses, car les conséquences connues du mouvement solaire (époques glaciaires multiples, périodes de caléfaction) peuvent se déduire de l'une et de l'autre.

Quant au degré de probabilité des deux hypothèses invoquées, il est plus grand qu'on ne le croirait à première vue : on a publié que l'action du radium sur les sels de cuivre produisait du lithium, et on avait trouvé cela tout naturel, lorsque le fait a été contesté par Mme Curie ; or, il est au moins aussi probable que les métaux soumis à l'action du radium augmentent de poids atomique en absorbant les électrons dégagés par le radium sous forme de rayons β, fait qui justifierait la première hypothèse. Si, d'un autre côté, on trouvait un écran capable de diminuer, même dans une faible proportion, la chaleur dégagée par le radium, ou si on réussissait à démontrer que le rayonnement qui échauffe les roches a pour origine les espaces célestes, la seconde hypothèse aurait le dessus. Toutes ces expériences présentent des difficultés matérielles très grandes et *aucune n'a été tentée dans les conditions de précision nécessaires,* mais la probabilité de les réussir n'est pas, à priori, inférieure à celles des découvertes récemment réalisées.

Paris, Mars 1911.

Digitized by Google

VOLUMÉTRIE PHYSICO-CHIMIQUE.
III. — PRÉCIPITATIONS SUIVIES PAR LES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL [1]

PAR MM.

PAUL DUTOIT et GOTTFRIED VON WEISSE.

Nous nous sommes demandés, il y a déjà plusieurs années, si les titrations avec l'électromètre comme indicateur ne se prêteraient pas à un grand nombre de dosages et ne seraient pas susceptibles de remplacer avantageusement d'autres méthodes d'analyse.

Les observateurs qui ont employé, jusqu'ici, la méthode des différences de potentiel pour titrer des solutions (Behrend, Salomon, Crotogino, Böttger) n'ont pas réussi à faire entrer dans la pratique courante des laboratoires ce procédé d'analyse.

Cela doit provenir de ce que les dispositifs expérimentaux étaient assez compliqués et le nombre des cas où l'on pouvait utiliser la méthode de l'électromètre très restreint.

Behrend [2] avait montré la possibilité de la titration des halogénures et des sels d'argent ou de mercure. Crotogino [3] titrait les iodures par oxydimétrie.

La seule application un peu générale des titrations suivies par les différences de potentiel était en acidimétrie et alcali-

[1] Ce mémoire, reçu le 15 décembre 1910, fait suite aux deux précédents parus dans ce recueil, t. 8, p. 12 et 27 *(Réd.)*.

[2] BEHREND, Z. f. phys. Chem., 11, 466.

[3] CROTOGINO, Z. f. anorg. Chem. 24, 225 (1900).

Digitized by Google

métrie. Depuis Böttger[1] un grand nombre d'observateurs ont analysé par cette méthode les solutions acides ou basiques, dans le but d'être renseignés sur les particularités de la neutralisation.

En reprenant l'étude de ces titrations, avec l'espoir de les généraliser, nous avons été amenés à modifier les dispositifs expérimentaux, puis à rechercher les causes d'erreur des titrations par précipitation. Nous avons ensuite constaté que la plupart des métaux se laissent doser par la méthode des différences de potentiel; c'est en particulier le cas de or, argent, cuivre, mercure, plomb, nickel, zinc, cadmium, etc.

Toutes les réactions d'oxymétrie — et quelques-unes sont fort intéressantes — peuvent aussi être suivies et conduisent à des résultats analytiques.

L'emploi de l'électromètre comme indicateur de fin de réaction n'est donc pas restreint à quelques titrations isolées; il peut être généralisé.

Une titration à l'électromètre n'est, pour un observateur exercé, guère plus longue qu'une titration ordinaire; elle peut être effectuée sur les solutions colorées. Mais les avantages principaux, ceux qui feront probablement entrer la méthode dans la pratique courante, lorsque les causes d'erreur qui l'affectent encore seront éliminées, sont 1° qu'elle fournit en une seule opération, plusieurs dosages différents (argent-cuivre-zinc, chlorures-iodures, etc) et joue ainsi le rôle d'un procédé d'analyse qualitatif aussi bien que quantitatif; 2° qu'elle est encore applicable à l'analyse de solutions infiniment diluées, alors que toutes les autres méthodes font défaut.

Le présent mémoire est consacré à la description du mode opératoire et à la recherche de quelques causes d'erreur des analyses par précipitation. Les notes suivantes concerneront l'application de la méthode aux dosages et séparations des principaux métaux et à l'oxydimétrie physico-chimique.

[1] Böttger, Z. f. phys. Chem., 24, 252.

Digitized by Google

Principes de la méthode et mode opératoire.

Le saut de potentiel π qui se produit au contact d'un métal et de la solution d'un de ses sels dépend, d'après la théorie bien connue de Nernst, de la pression osmotique de l'ion métallique p, de la valence de l'ion n, de la température absolue T et d'une constante P qui a été appelée tension de dissolution électrolytique, soit

$$\pi = \frac{0{,}002\ \mathrm{T}}{n} \log \frac{\mathrm{P}}{p}.$$

La force électromotrice d'une pile formée de deux lames d'un même métal plongeant dans des solutions différemment concentrées d'un de ses sels binaires, sera d'après la même théorie

$$\mathrm{E} = \frac{0{,}002\ \mathrm{T}}{n} \left(\log \frac{\mathrm{P}}{p_1} \pm \frac{u-v}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2} + \log \frac{p_2}{\mathrm{P}} \right)$$

où p_1 et p_2 sont les pressions osmotiques du cation dans les deux solutions, u la vitesse de migration du cation, v celle de l'anion. En négligeant le terme $\frac{u-v}{u+v}$, qui représente le saut de potentiel au contact des deux solutions et qui, lorsqu'il ne s'agit pas d'acides ou de bases, est toujours excessivement faible, la force électromotrice de la pile devient

$$\mathrm{E} = \frac{0{,}002\ \mathrm{T}}{n} \log \frac{p_2}{p_1} = \frac{0{,}002\ \mathrm{T}}{n} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Dans les solutions diluées des sels normaux, la concentration du sel est sensiblement proportionnelle à la concentration des ions métalliques c_1 et c_2. A la température ordinaire de 18° C à laquelle se rapportent les déterminations courantes, le terme 0,002 T est égal à 0,058.

Digitized by Google

La formule

$$E = \frac{0,058}{n} \log \frac{c_2}{c_1}$$

a été soumise dans ces vingt dernières années à de nombreuses vérifications qui en ont établi la rigueur[1].

Il résulte de ces considérations que lors de la précipitation d'un sel métallique — d'argent, par exemple — par un réactif entraînant le métal dans une combinaison insoluble, le saut de potentiel à une lame de métal plongeant dans la solution peut servir d'indicateur.

Behrend le premier a eu l'idée d'effectuer ces titrations en plongeant deux lames d'argent dans des bechers contenant chacun un volume connu de la solution à titrer. Ces bechers étaient mis en communication par un siphon rempli d'une solution de KNO_3. La force électromotrice de la pile

$$Ag/AgNO_3/KNO_3/AgNO_3/Ag$$

voisine de 0 au début, augmente au fur et à mesure de l'addition d'un chlorure dans l'un des bechers. En portant sur un système de coordonnées rectangulaires le nombre de cc. de réactif (chlorure) en abscisses et la force électromotrice de la pile en ordonnées, on obtient une courbe identique à celle que la formule de Nernst fait prévoir; le point de double inflexion correspond à la fin de la précipitation de AgCl.

Donnons, à titre d'exemple, le calcul d'une courbe de forces électromotrices, en supposant que 100 cc. de $AgNO_3$ N/100 soient précipités par un chlorure alcalin N/1 (fig. 1, tableau I). La colonne I contient les cc. de réactif ajouté; la colonne II les

[1] Dans la forme sous laquelle nous la présentons, la théorie de Nernst a un peu vieilli. Il est plus simple de concevoir — d'après les travaux plus récents — un saut de potentiel isolé comme le potentiel de la réaction se passant à l'électrode. En oxydimétrie physico-chimique on ne peut se passer de cette interprétation plus générale des sauts de potentiel.

Digitized by Google

concentrations calculées[1] des ions Ag et la colonne III les forces électromotrices[2] calculées par la formule de Nernst :

TABLEAU I.

I	II	III
0, —	$1{,}00 \times 10^{-2}$	0
0,900	$1{,}001 \times 10^{-3}$	58
0,990	$1{,}066 \times 10^{-4}$	114
0,999	$2{,}00 \times 10^{-5}$	156
1,000	$1{,}05 \times 10^{-5}$	171
1,001	$1{,}00 \times 10^{-5}$	173
1,010	$0{,}66 \times 10^{-5}$	184
1,100	$0{,}109 \times 10^{-5}$	229
2,000	$0{,}010 \times 10^{-5}$	288

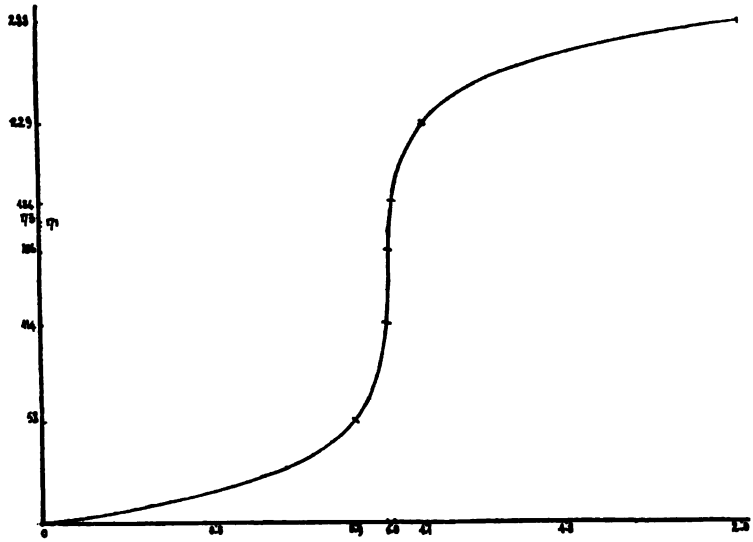


Fig. 1.

[1] Pour le calcul des concentrations nous avons appliqué la loi de l'action des masses, en admettant une dissociation complète des sels, ce qui donne

$$c = \frac{1}{2}\sqrt{4k + c'^2} - c' ,$$

expression dans laquelle c est la concentration des ions Ag, c' celle de l'anion et k est le produit de la solubilité de AgCl, soit $1{,}1025 \times 10^{-10}$ à 18° C (calculé d'après les données des tables de Landolt-Börnstein).

[2] En millivolts.

Digitized by Google

Le point final de la titration se confond avec l'abscisse du point de double inflexion de la courbe des forces électromotrices.

Behrend a titré par cette méthode les halogénures à l'état de sels d'argent ou de sels mercureux.

Salomon[1] a établi une méthode très voisine dans laquelle il ne déterminait pas directement la *f. e* de la pile d'argent mais obtenait, indirectement, les mêmes résultats en mesurant l'intensité du courant de polarisation. Cet observateur a titré de cette manière les chlorures par un sel d'argent.

Il va sans dire qu'il est possible de remplacer l'une des lames métalliques par une électrode normale quelconque. Les f. e. m. de la pile

$$\text{El. norm.}/KNO_3/AgNO_3/Ag$$

peuvent être portées directement sur le graphique et donneront une courbe parallèle à la précédente, le saut de potentiel de l'électrode normale étant constant et celui qui existe entre KNO_3 et les solutions à titrer étant négligeable.

Dès le début de nos recherches nous avons constaté que les dispositifs de Behrend ou de Salomon étaient peu pratiques et ne permettaient pas certaines titrations. Tandis que les différences de potentiel Ag/ion Ag^+ s'établissent immédiatement en plongeant une lame d'argent dans la solution, les sauts de potentiel Cu/ion Cu^{++}, Zn/ions Zn^{++}, Cd/ions Cd^{++}, etc. sont peu constants et ne s'établissent généralement pas de suite; cela rend le dispositif de Behrend inapplicable pour la titration des sels de ces métaux.

Nous avons remédié à cet inconvénient en polarisant la lame métallique servant d'électrode. Cela offrait également l'avantage de pouvoir employer toujours une lame de platine, quel que soit le métal à titrer: l'électrode polarisée négativement se compor-

[1] Salomon, Zt. f. Elektrochem., 4, p. 71.

Digitized by Google

tant rapidement comme si elle était formée du métal contenu dans la solution saline.

Le courant auxiliaire nécessaire pour polariser l'électrode doit être d'une intensité très faible, afin que la quantité de métal éliminé de la solution par électrolyse soit négligeable par rapport à la quantité totale. Si faible que soit le courant auxi-

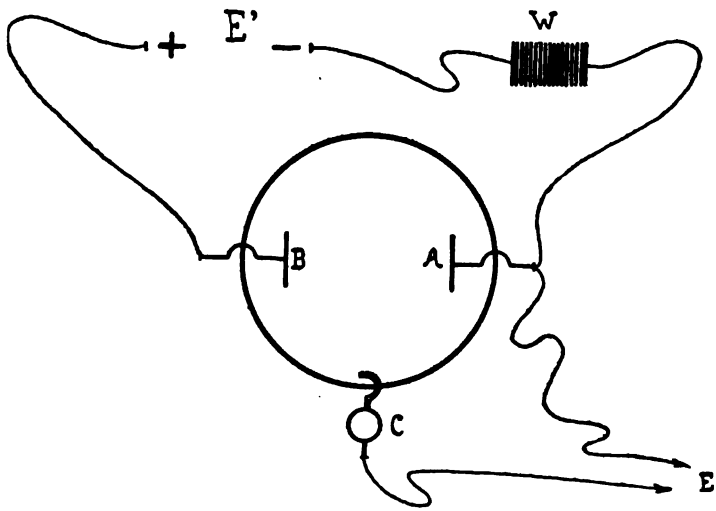


Fig. 2.

liaire, il provoque cependant un appauvrissement en ions métal dans le voisinage de l'électrode qui fausse le potentiel. Nous y avons remédié par une vive agitation égalisant rapidement les concentrations dans toute la masse du liquide.

Le dispositif schématique des expériences est représenté dans la figure 2. A est l'électrode en Pt (éventuellement en Ag ou Au) dont on veut connaître le potentiel.

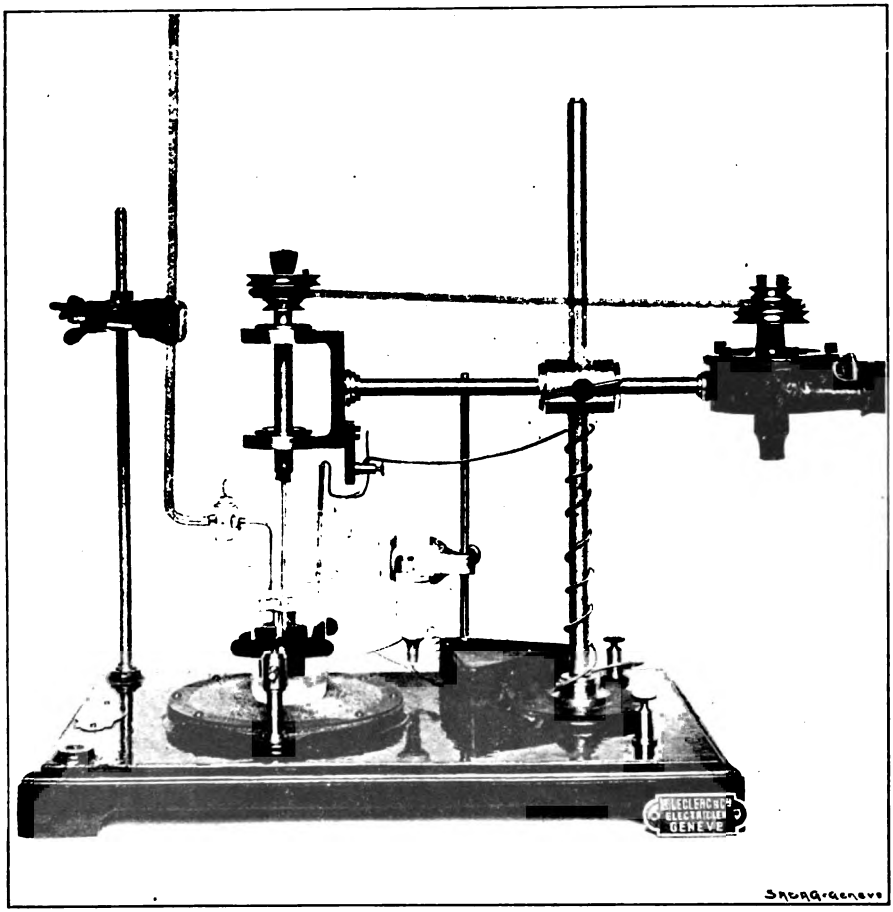
C est une électrode normale à calomel.

La f. e. m. de la pile :

Electr. norm./solution à titrer/Electrode A

est déterminée par la méthode de Poggendorf. B est une électrode auxiliaire en platine.

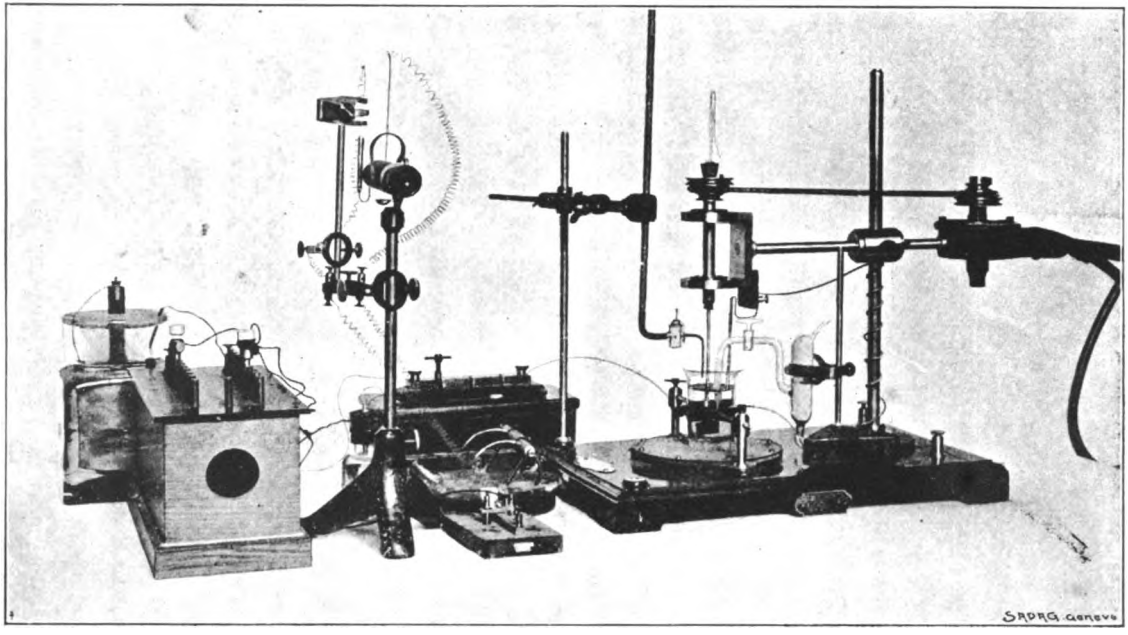
Digitized by Google



Phot. 1.

Digitized by Google

Digitized by Google



Phot 2.

Digitized by Google

Digitized by Google

Pour polariser positivement ou négativement l'électrode A on fait passer, entre A et B, un courant dont l'intensité, toujours inférieure à 10^{-3} et généralement à 10^{-4} amp., est réglée par les résistances W.

L'agitation peut être produite par un agitateur indépendant ou, plus simplement, en rendant l'électrode A rotative.

L'appareil qui réalise ce dispositif est représenté dans les deux photographies ci-contre. Un support vertical fixé sur un plateau en fonte porte un bras horizontal mobile, à l'extrémité duquel se trouve l'arbre creux dans lequel l'électrode rotative est fixée. Une petite turbine faisant corps avec l'appareil suffit pour faire tourner très rapidement l'électrode grâce à un roulement à billes.

Comme électrode A nous avons choisi en général une simple lame de platine de $1 \times 1{,}5$ cm² de surface, terminée par un fil de platine soudé dans un tube de verre. Celui-ci est fixé, à l'aide de deux bouchons en liège ou en caoutchouc, dans l'axe de l'arbre mobile. La partie inférieure du tube est remplie de mercure en contact avec le platine de l'électrode. Un fil de cuivre relie ce mercure avec le métal de l'arbre mobile. L'électrode auxiliaire B, qui était tantôt une tige de platine, tantôt une lame de platine avec tige de verre semblable à celle de l'électrode A, est fixée sur une plaque d'ébonite supportée par le bras horizontal de l'appareil.

Deux contacts, placés sur le socle de l'appareil, servent à l'arrivée du courant auxiliaire. Le pôle négatif est en communication avec le métal de l'appareil, tandis qu'un cordon souple relie l'électrode auxiliaire et le pôle positif.

Le plateau en fonte porte un support de burette et deux pinces mobiles entre lesquelles on place le becher contenant la solution à titrer. Le volume en peut varier de 50-1000 cc. Un morceau de feutre, collé sur la fonte, protège le becher contre les chocs.

Digitized by Google

A côté de l'appareil proprement dit, il faut disposer d'électrodes normales ; celles du type décrit dans le « Hand- und Hilfsbuch » de Ostwald-Luther conviennent parfaitement. Le tube de l'électrode normale, qui plonge dans le becher et assure la communication des liquides, était rempli de colle d'amidon saturée de KNO_3 et additionnée d'un peu de phénol. Par ce procédé on évite de mettre les deux liquides au même niveau et la même électrode peut servir plusieurs mois sans être remplie à nouveau.

Le courant auxiliaire, fourni par quelques accumulateurs, traversait une boîte de résistance de 10000-100000 ohms (W). Nous ne mesurions pas directement l'intensité du courant auxiliaire, mais calculions approximativement celle-ci d'après le voltage utilisé et la résistance, en admettant que la résistance de A à B est négligeable vis-à-vis des fortes résistances intercalées dans le circuit.

Pour déterminer la f. e. m. E, nous avons appliqué la méthode courante de Poggendorf. L'électromètre capillaire, servant d'instrument de zéro, était du type vertical et d'une sensibilité supérieure à 0,001 volt. Une grande précision n'est pas nécessaire dans le cas des titrations et nous nous contentions de lectures à $\pm$ 0,002 volt. Comme pile de comparaison nous avons utilisé, soit le couple $Zn/ZnCl_2/HgCl/Hg$ donnant approximativement un volt, soit une pile Leclanché, en intercalant dans ce dernier cas une résistance qui abaisse le voltage aux environs d'un volt.

Les résultats transcrits dans ce mémoire sont donc indiqués en millivolts, mais il va sans dire que ces chiffres n'ont de valeur qu'au point de vue des inflexions de la courbe. Pour cela, une mesure très sommaire, exprimée en unités arbitraires, est largement suffisante. Ces chiffres ne permettent donc pas de tirer des considérations théoriques sur les valeurs absolues des différences de potentiel.

Pour mesurer de petits volumes de réactif, nous nous som-

Digitized by Google

mes servis, tantôt d'une burette d'un cc. du type déjà décrit[1], tantôt d'une burette de 10 cc., divisée en cinquantièmes et permettant d'apprécier le deux-centième de cc.

La photographie 2 représente l'ensemble des appareils nécessaires pour les titrations.

Causes d'erreur des analyses par précipitation.

L'analyse volumétrique d'une solution métallique, par précipitation, est possible lorsque 1° le saut de potentiel métal/ions métalliques s'établit à l'électrode, 2° le réactif en expérience précipite le métal sous forme d'un composé pratiquement insoluble.

La première condition est la plus difficile à réaliser. Chez les solutions de sels de métaux électropositifs, le potentiel qui s'établit à l'électrode est généralement celui de l'hydrogène. Même le potentiel d'un métal aussi électronégatif que le cuivre, ne s'établit pas instantanément.

Pour remédier à cela, nous polarisions l'électrode A — comme cela a déjà été dit — et si cela ne suffisait pas, nous changions d'électrode (platine, or, argent amalgamé, etc.).

Lorsque les conditions dans lesquelles le potentiel s'établit rapidement sont trouvées, on introduit dans la solution métallique à titrer le réactif précipitant, par petites portions, et l'on note le potentiel après chaque addition. On trace ensuite la courbe de précipitation, en portant les différences de potentiel en ordonnées et les volumes de réactif en abscisses. Ces courbes présentent la double inflexion caractéristique[2].

[1] J. Ch. phys., t. 8, p. 25 (1909).

[2] Lorsque la solution en analyse contient plusieurs métaux, précipitant par le même réactif, il y a généralement plusieurs points d'inflexion, correspondant à la fin de la précipitation de chaque métal; le plus électronégatif précipitant le premier et le plus électronégatif le dernier.

Digitized by Google

Pour déterminer l'abscisse du point de double inflexion, qui représente le volume de réactif nécessaire pour précipiter le métal, on promène une règle le long de la courbe. Généralement la po-

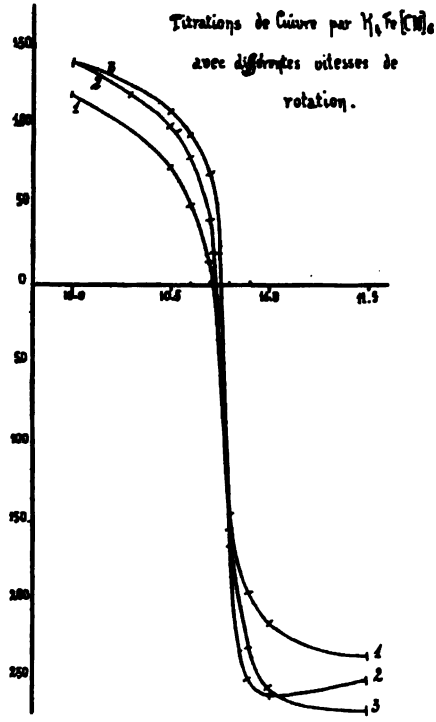


Fig. 3.

Points d'infl. : 1. 10,74
2. 10,74
3. 10,79

L'écart de moins de 0,5 % entre la première et la dernière valeur rentre dans les erreurs d'expérience.

sition de l'inflexion peut être appréciée avec une très grande précision; les erreurs que l'on commet de ce chef sont plus faibles que les erreurs de lecture du niveau du réactif dans la burette.

Digitized by Google

Malgré que la position du point de double inflexion soit parfaitement bien déterminée, elle ne correspond cependant pas toujours au point théorique de fin de réaction, calculé d'après la quantité de métal à titrer et la concentration du réactif.

Ces déplacements du point d'inflexion se présentent dans toutes les titrations facilitées par un courant auxiliaire. Ils sont quelquefois assez faibles pour ne pas influencer les résultats. (Dosage de Ag à l'état de AgBr par exemple). Dans d'autres cas ils sont extrêmement prononcés, et peuvent fausser l'analyse de 10 %.

La précipitation des sels de cuivre par le ferrocyanure de potassium est, de toutes les titrations effectuées jusqu'ici, celle dont les résultats sont le plus fortement influencés par les conditions de l'expérience, c'est pour cela que nous avons choisi cet exemple en vue d'une étude plus approfondie des causes d'erreur.

Nous avons étudié successivement l'action *a)* de la vitesse de l'agitation, *b)* des substances étrangères, *c)* de la concentration des solutions (réactif et solution à analyser), *d)* de l'intensité et de la densité de courant auxiliaire, *e)* de la durée de la titration.

Toutes les titrations ont été effectuées avec une électrode rotative en platine, recouverte par électrolyse d'un dépôt de cuivre.

a) *Vitesse d'agitation.* — Lorsque la vitesse de rotation de l'électrode dépasse 150 tours par minute, elle peut être augmentée à volonté sans que la netteté du point d'inflexion soit améliorée. La position du point d'inflexion est aussi indépendante de la vitesse de rotation.

Digitized by Google

Exemples :

TABLEAU III.

1. 180 tours par min.		2. Plus de 500 tours par min.		3. Mouvem. très rapide.	
cc. $K_4Fe(CN)_6$	mv.	cc.	mv.	cc.	mv.
0	+ 200	0	+ 225	0	+ 220
8	+ 160	8	+ 180	8	+ 180
10	+ 120	10	+ 140	10	+ 140
10,5	+ 75	10,3	+ 120	10,5	+ 110
10,6	+ 50	10,5	+ 100	10,5	+ 95
10,7	+ 30	10,6	+ 80	10,7	+ 70
10,8	— 155	10,7	+ 41	10,81	— 145
10,9	— 195	10,8	— 165	10,9	— 230
11,0	— 215	10,9	— 250	11,0	— 255
11,5	— 235	11,0	— 260	11,5	— 270
		11,5	— 250	12	— 260
		12	— 220		

b) *Substances étrangères.* — Le cuivre de la solution à titrer était sous la forme de sulfate N/200 c'est-à-dire que 10 cc. de la solution N/10 étaient dilués dans 150-200 cc. d'eau. Le réactif était une solution environ N/10 de $K_4Fe(CN)_6$. Pour étudier l'influence des sels étrangers, les conditions étaient identiques dans toutes les titrations, c'est-à-dire : même vitesse d'agitation, même durée de la titration (8-10 minutes), même intensité de courant auxiliaire (5.2×10^{-4} amp. correspondant à 12 volts et 20000 ohms).

Il semble à première vue que les sels étrangers ne doivent exercer une action sur la titration que lorsqu'ils réagissent avec le ferrocyanure ou le cuivre ou, d'une manière générale, avec le réactif ou le sel à analyser. Cependant on peut concevoir une action plus générale, modifiant les propriétés adsorbantes du précipité. On sait que les précipités très fins, assimilables à des suspensions, sont chargés positivement ou négativement en solution. Le ferrocyanure de cuivre, par exemple, est chargé négativement. D'autre part, ces précipités adsorbent une partie

Digitized by Google

des sels étrangers et n'ont pas une composition rigoureusement définie. Le ferrocyanure de cuivre n'a jamais la formule exacte $Cu_4Fe(CN)_6$, même lorsqu'il est préparé à partir de $CuSO_4$ et $K_4Fe(CN)_6$ purs et en proportions équimoléculaires (voir Duclaux[1]).

La règle générale est qu'un précipité chargé positivement adsorbe les ions négatifs, d'autant plus énergiquement que ceux-ci sont polyvalents, tandis que les précipités à charge négative adsorbent les ions positifs polyvalents.

Nous supposions que l'addition de sels à radical acide ou basique polyvalent (tartrates, sels de Ba, Al, etc.) modifierait l'adsorption du ferrocyanure de cuivre et par cela même influencerait la courbe de précipitation.

Voici quelques titrations de 100 cc. de $CuSO_4$ N/100 précipité par $K_4Fe(CN)_6$ N/10 en présence de différentes substances étrangères.

TABLEAU IV.

1. Alun. 10 gr.		2. Acide tartrique. 10 gr.		3. Acide sulfurique conc. 10 cc.	
cc. ferrocyan.	mv.	cc.	mv.	cc.	mv.
0	— 50	0	25	0	— 35
8	— 135	8	— 90	8	— 80
9	— 170	9	— 115	9	— 103
9,5	— 185	9,5	— 140	10,0	— 140
10,0	— 240	10,0	— 185	10,35	— 180
11,0	— 320	10,3	— 270	10,6	— 220
11,5	— 355	10,6	— 320	10,8	— 290
12	— 370	11,0	— 355	11,04	— 370
13	— 380	12,0	— 370	11,25	— 405
		13	— 380	11,5	— 415
				13	— 435

[1] DUCLAUX, Journ. Chim. Phys., V, p. 29 (1907).

Digitized by Google

4. 10 cc. HNO_3 à 60 %.

cc. ferrocyan.	mv.	cc.	mv.
0	— 5	10,6	— 150
8	— 50	11	— 170
9	— 80	11,1	— 170
10	— 115	12	— 180
10,3	— 140	15	— 230

5. 0,74 gr. KCl		6. HCl, 10 cc. 38 %		7. 20 gr. $BaCl_2$	
cc. ferrocyan.	mv.	cc.	mv.	cc.	mv.
0	+ 135	0	+ 235	0	+ 280
8	+ 85	8,2	+ 180	8	+ 225
9	+ 65	9,0	+ 170	9	+ 195
10	+ 25	9,5	+ 150	9,5	+ 170
10,2	— 30	9,8	+ 140	9,7	+ 150
10,3	— 240	10	+ 120	9,9	— 285
10,4	— 350	10,3	— 330	10,1	— 365
10,6	— 400	10,5	— 395	10,3	— 390
10,84	— 430	11,0	— 450	10,5	— 415
11	— 430	12,0	— 435	11,0	— 455
13	— 470	13,0	— 425	12,0	— 470

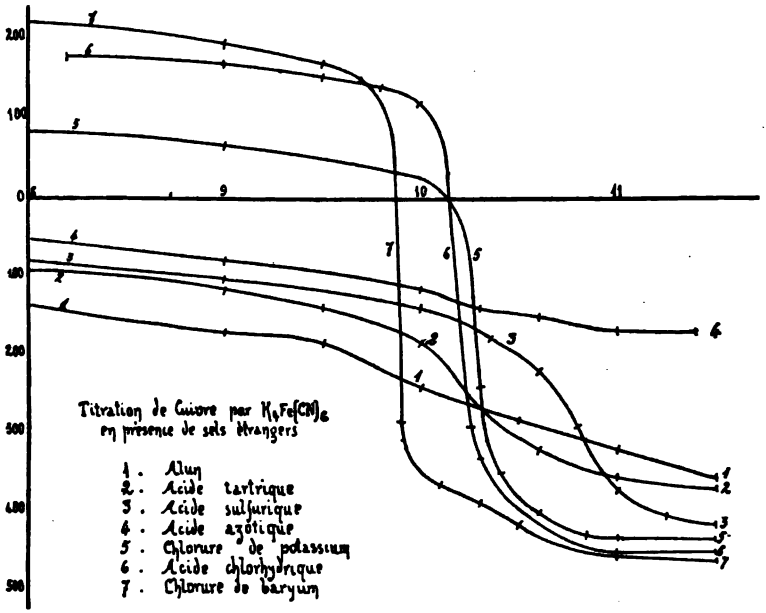


Fig. 4.

Digitized by Google

Les exemples précédents montrent :

1° Un déplacement considérable du point d'inflexion causé par la présence de substances étrangères, mais pas dans le sens attendu.

2° Un déplacement de la f. é. m. initiale, provoqué par la présence de chlorures.

Alors que la pile Cu/sel de Cu/KNO^3/Hg^2Cl^2/Hg doit avoir une f. e. m. voisine de 0 pour des concentrations appréciables en ions Cu^{++} — et cela est le cas en l'absence de chlorures — elle atteint 0,25 V environ en présence de chlorures, comme si le potentiel à la cathode était Cu/ionsCu^+.

Les chlorures qui nuisent au dosage du cuivre par voie électrolytique sont favorables dans notre cas : ils augmentent la netteté de l'inflexion.

Les chlorures ont aussi une certaine influence, assez faible du reste, sur le déplacement horizontal du point d'inflexion. A partir d'une certaine concentration en chlorure, le point d'inflexion reste cependant fixe.

TABLEAU V.

$CuSO_4$ N/10 × 15 K_4FeCN_6 N/10
E = 10 V. R = 50000 ohms.
Substances étrangères : 1, 2, 4, 8 gr. $BaCl_2$.

1. 1 gr. $BaCl_2$		2. 2 gr. $BaCl_2$		3. 4 gr. $BaCl_2$		4. 8 gr. $BaCl_2$	
cc. ferrocyan.	mv.	cc.	mv.	cc.	mv.	cc.	mv.
0	+ 130	0	+ 185	0	+ 220	0	+ 250
8	+ 90	8	+ 135	8	+ 170	8	+ 200
9	+ 76	9	+ 120	9	+ 155	9	+ 185
10	+ 36	10	+ 90	10	+ 120	9,9	+ 150
10,35	— 20	10,3	+ 65	10,3	+ 85	10,3	+ 100
10,5	— 285	10,4	+ 25	10,4	+ 40	10,4	+ 55
10,6	— 335	10,5	— 300	10,5	— 280	10,5	— 250
10,7	— 340	10,6	— 330	10,6	— 340	10,6	— 335
10,8	— 355	10,7	— 365	10,7	— 362	10,7	— 345
11,0	— 365	10,8	— 390	10,8	— 380	10,8	— 355
12	— 380	11	— 395	11,0	— 400	11	— 355
		12	— 400	12	— 390		

Digitized by Google

La fig. 5 représente les courbes de ces 4 titrations. On voit que les points d'inflexion coïncident aux erreurs d'expérience près.

10,43 — 10,49

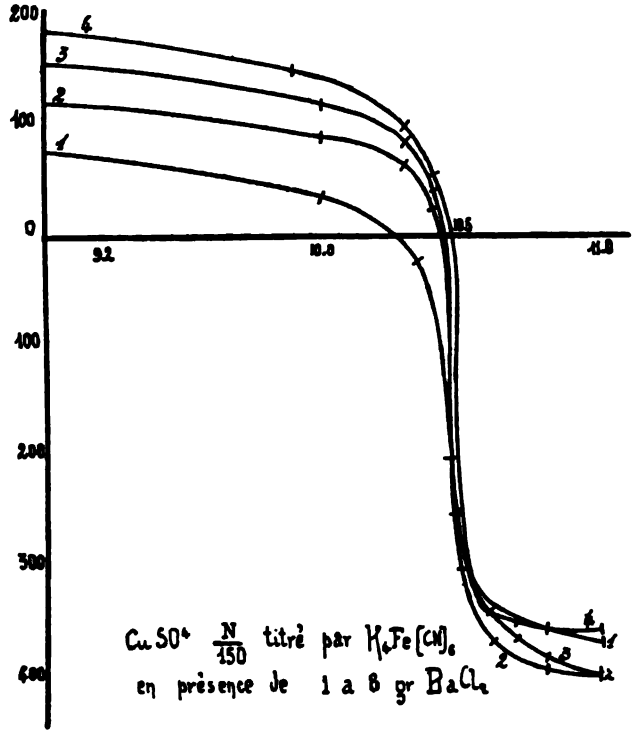


Fig. 5.

c) *Concentration des solutions.* — Les essais suivants ont été effectués en titrant des solutions de cuivre de plus en plus diluées par une solution de ferrocyanure de plus en plus diluée également, toutes les autres conditions de la titration (courant auxiliaire, durée de l'opération, absence de substances étrangères, etc.), restant les mêmes. La solution type de cuivre avait été obtenue en dissolvant 120 gr. $CuSO_4$, $5H_2O$ recristallisé, dans un litre, et la solution type de ferrocyanure en dissolvant 100 gr. $K_4Fe(CN)_6$, $3H_2O$ recristallisé, dans un litre d'eau. Le titre

Digitized by Google

approximatif de ces solutions était ainsi N/1. On plaçait dans le becher 10 cc. de la solution de cuivre qui était additionnée de 150 cc. d'eau environ, donc diluée quinze fois, et le ferrocyanure était introduit par une burette.

Les solutions types de cuivre et de ferrocyanure étaient ensuite diluées deux, quatre et huit fois, en prenant les précautions voulues pour que le rapport des titres des deux solutions restât exactement constant. Voici les résultats de ces titrations :

TABLEAU VI.

Titre de la sol. $CuSO_4$.	Titre de la sol. $K_4Fe(CN)_6$.	cc. de réactif corresp. à l'inflexion.
N/1 × 15	N/1	11,25
N/2 × 15	N/2	11,07
N/4 × 15	N/4	10,8
N/8 × 15	N/8	10,32

D'autres séries, dont quelques-unes sont reproduites dans les paragraphes suivants, ont confirmé la généralité du phénomène. Il faut d'autant moins de réactif pour arriver au point d'inflexion que les solutions sont plus diluées.

d) *Influence du courant auxiliaire.* — En polarisant cathodiquement l'électrode à laquelle on détermine le potentiel Cu/ion Cu, on provoque le dépôt électrolytique d'une petite quantité de cuivre. Le poids de ce dépôt peut être calculé lorsqu'on connaît l'intensité du courant auxiliaire. Comme cela a déjà été dit, nous ne mesurions pas directement cette intensité, mais la calculions à partir des résistances R, intercalées dans le circuit, et du voltage E de la source de courant. Ce calcul est approximatif, car nous avons admis que la f. e. m. de la pile électrode B/sol. à analyser/électrode A est constante et égale à 1,5 volt, alors qu'elle varie de plusieurs dizièmes de volt pendant la titration. Nous avons également négligé la résistance de la solution à titrer qui ne représente que quelques pourcents des résistances intercalées, toujours supérieures à 10000 ohms.

Digitized by Google

L'ampérage calculé par la formule $I = \frac{E - 1,5}{R}$ est donc un peu plus fort que l'ampérage réel, mais du même ordre de grandeur.

Le courant auxiliaire a pour effet d'éliminer une partie du cuivre de la solution, quantité que l'on calcule à partir de l'équivalent électrochimique du Cu. 1 milliampère-heure déposant 0,00237 gr. de cuivre, correspondant à 0.75 cm² de la solution N/10 de ferrocyanure. Nous avons toujours choisi l'intensité du courant auxiliaire assez faible pour que le cuivre déposé par électrolyse pendant la durée d'une titration (5-12 minutes environ), soit inférieur à 1 % de la quantité totale du cuivre contenu dans la solution à titrer.

Mais nous avons dû constater que, malgré ces précautions, l'intensité du courant auxiliaire exerce sur les résultats de la titration, une influence infiniment plus considérable que celle qui est prévue par la loi de Faraday.

Cela nous a engagé à étudier d'une manière complète cette action en variant les conditions des expériences.

Nous reproduisons dans les pages suivantes ces séries d'observations.

TABLEAU VII.

$CuSO_4$ N/10 × 15. Ferrocyanure : N/10.
Substances étrangères : 0.
Surface de l'électrode : 150 mm².

1		2		3	
E = 12 volts.		6 volts.		4 volts.	
R = 20,000 ohms.		10,000 ohms.		10,000 ohms.	
I = 0,52 M. A.		0,45 M. A.		0,25 M. A.	
cc. réactif	f. e. m.	cc.	f. e. m.	cc.	f. e. m.
0	— 80	0	— 45	+ 0,04	+ 5
5	— 90	8	— 75	8,0	— 22
8	— 108	9	— 95	9,5	— 38
9	— 130	9,5	— 125	10,0	— 70
10	— 275	10,0	— 325	10,5	— 155
11	— 355	11,0	— 540	11,0	— 330
12	— 360	12,0	— 535	12,0	— 325

Digitized by Google

4		5		6	
E = 6 volts.		12 volts.		4 volts.	
R = 20,000 ohms.		50,000 ohms.		20,000 ohms.	
I = 0,22 M. A.		0,21 M. A.		0,125 M. A.	
cc. réactif.	f. e. m.	cc.	f. e. m.	cc.	f. e. m.
— 0,05	— 10	— 0,03	+ 10	— 0,1	+ 35
9,0	— 45	9	— 25	8	+ 12
9,5	— 58	9,5	— 40	9	+ 5
10,0	— 75	10,0	— 60	10	— 15
10,5	— 245	10,5	— 180	10,5	— 40
11,0	— 292	11,0	— 390	11,0	— 215
12	— 275	11,5	— 420	12,0	— 210

Ces titrations, effectuées avec relativement peu de pointés, ne permettent pas de garantir la position du point d'inflexion de la courbe à plus de 2 $^0/_0$, alors qu'avec des pointés plus rapprochés dans le voisinage de l'inflexion, l'erreur d'expérience est inférieure à 0,5 $^0/_0$.

Le tableau VIII donne les volumes de réactif correspondant à l'inflexion et l'intensité du courant auxiliaire. A titre de comparaison, nous reproduisons dans le même tableau les valeurs obtenues par une série de contrôle dont nous nous abstenons de reproduire le détail.

TABLEAU VIII.

N°	M. A.	cc. $K_4Fe(CN)_6$	Série de contrôle.
1	0,52	9,9	
2	0,45	10,0	9,8
3	0,25	10,3	10,0
4	0,22	10,2	10,3
5	0,21	10,7	10,9
6	0,12	10,9	11,1

D'après ce qui a été exposé au commencement de ce paragraphe, la quantité de cuivre éliminée par électrolyse, pour une

Digitized by Google

durée de titration de 10 minutes, n'atteint dans aucun cas 0,7 $^0/_0$; malgré cela une variation de l'intensité du courant auxiliaire de 0,5 à 0,1 MA déplace le point d'inflexion de 11 $^0/_0$ environ. Cette variation se produit dans le même sens qu'elle se produirait si le courant éliminait une quantité de cuivre 20-30 fois supérieure à celle que l'on calcule par la loi de Faraday.

Les séries suivantes ont été effectuées en présence de $BaCl_2$ qui favorise la netteté du point d'inflexion.

TABLEAU IX.

Cuivre: N/10 × 15 Ferrocyanure: N/10
Substance étrangère: $BaCl_2$ = 20 gr. Electrode: 150 mm²

1		2		3		4	
E = 12 volts.		4 volts.		4 volts.		4 volts.	
R = 20000 ohms.		10000 ohms.		20000 ohms.		50000 ohms.	
I = 0,25 M.A.		0,25 M.A.		0,12 M.A.		0,05 M.A.	
cc. réactif	f. e. m.	cc.	f. e. m.	cc.	f. e. m.	cc.	f. e. m.
0,05	+ 275	0	+ 290	0	+ 300	0	+ 335
8,05	+ 250	8	+ 240	8	+ 250	9	+ 275
9,0	+ 200	9	+ 225	9,5	+ 230	10	+ 245
9,5	+ 175	9,5	+ 205	10,0	+ 210	10,5	+ 218
10,0	— 280	10,0	+ 170	10,2	+ 200	10,7	+ 190
10,5	— 420	10,4	— 320	10,4	+ 175	10,9	— 225
11	— 460	10,7	— 420	10,5	+ 162	11,2	— 285
12	— 450	11,0	— 430	10,7	— 250	11,5	— 275
		12	— 415	10,9	— 335	12,0	— 250
				11,2	— 330	13	— 220
				12	— 290		

Les points d'inflexion des courbes correspondent à

1	9,85 cc. $K_2Fe(CN)_6$
2	10,35
3	10,65
4	10,85

Digitized by Google

TABLEAU X.

1. Cuivre: N/1 × 10. Ferrocyanure: N/1.
Substances étrangères: 5 gr. $BaCl_2$. Electrode: 150 mm².

E	R	M.A.	cc. $K_4Fe(CN)_6$ [1]
24	10000	2,25	10,65
20	»	1,85	10,95
16	»	1,45	11,25
12	»	1,05	11,15
8	»	0,65	11,25
4	»	0,25	11,4
4	50000	0,05	11,6

2. Cuivre: N/2 × 15. Ferrocyanure: N/2.
Substances étrangères: 2,5 gr. $BaCl_2$. Electrode: 150 mm².

E	R	M.A.	cc. $K_4Fe(CN)_6$ [1]
24	20000	1,12	10,1
20	»	0,92	10,5
16	»	0,72	10,3
12	»	0,52	10,5
8	»	0,32	10,7
4	»	0,12	11,0
4	50000	0,05	11,25

3. Cuivre N/5 × 15. Ferrocyanure N/5.
Substances étrangères: 1,25 gr. $BaCl_2$. Electrode: 150 mm².

E	R	M.A.	cc $K_4Fe(CN)_6$ [1]
24	50000	0,45	10,15
20	»	0,37	10,4
16	»	0,29	10,4
12	»	0,21	10,4
8	»	0,13	10,6
4	»	0,05	10,8

Il ressort de toutes ces expériences, dont nous n'avons transcrit qu'une partie, que, sans exception, la quantité de ferro-

[1] Volume de réactif nécessaire pour que l'inflexion se produise. Le détail des titrations n'est pas reproduit.

Digitized by Google

cyanure qu'il faut ajouter jusqu'au point d'inflexion, est, toutes choses égales, d'autant plus faible que l'intensité du courant auxiliaire est plus grande.

Nous avons alors recherché l'influence de la densité de courant, et avons employé pour titrer nos solutions de cuivre des électrodes de différentes surfaces, soit de 150, 400 et 670$^{mm^2}$.

TABLEAU XI.

$CuSO_4$ N/10 × 15. Ferrocyanure : N/10.
Substances étrangères : 20 gr. $BaCl_2$
Surface de l'électrode : 400 mm².

1		2		3	
E = 8 volts.		12 volts.		8 volts.	
R = 10,000 ohms.		20,000 ohms.		20,000 ohms.	
I = 0,65 M.A.		0,52 M.A.		0,32 M.A.	
cc. réactif.	f. e. m.	cc.	f. e. m.	cc.	f. e. m.
0	+ 290	0	+ 300	0	+ 308
8	+ 235	8	+ 250	8	+ 260
9	+ 215	10	+ 200	10	+ 210
10	+ 165	10,4	+ 160	10,4	+ 170
10,2	+ 130	10,5	+ 130	10,6	— 45
10,6	— 120	10,6	— 195	10,8	— 120
10,8	— 280	10,7	— 300	11,0	— 180
11,0	— 300	10,8	— 325	12,0	— 190
12	— 300	11	— 340		
		12	— 290		

4		5		6	
E = 4 volts.		4 volts.		4 volts.	
R = 10,000 ohms.		20,000 ohms.		50,000 ohms.	
I = 0,25 M.A.		0,12 M.A.		0,05 M.A.	
cc. réactif.	f. e. m.	cc.	f. e. m.	cc.	f. e. m.
0	+ 315	0	+ 320	0	+ 340
8	+ 265	8	+ 280	10	+ 272
10	+ 220	10,6	+ 207	10,5	+ 250
10,6	+ 135	10,9	+ 125	10,9	+ 200
10,7	+ 10	11,1	— 50	11	+ 165
10,8	— 60	11,2	— 60	11,1	+ 140
10,9	— 90	11,5	— 65	11,3	+ 120
11,3	— 180	12	— 60	11,5	+ 130
12,0	— 190			12	+ 195

Digitized by Google

Les courbes de la fig. 6 font très nettement ressortir les particularités des chiffres du tableau XI.

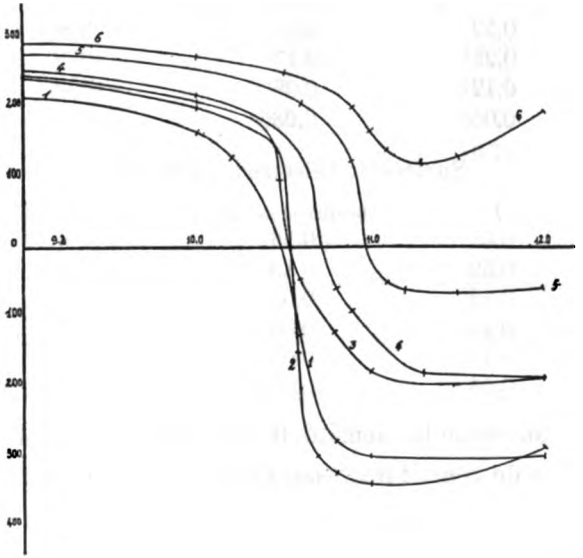


Fig. 6.

Les volumes de réactif sont :

1	10,58	
2	10,58	
3	10,55	
4	10,70	
5	10,90	
6	11	peu net.

Sans transcrire tous les chiffres, nous donnons dans les tableaux XII et XIII les résultats d'autres expériences.

TABLEAU XII.

$CuSO_4$ N/10 × 15 $K_4Fe(CN)_6$ N/10 $BaCl_2$: 20 gr.
Surface de l'électrode : 150 mm².

J.	Densité de courant.	ccm. $K_4Fe(CN)_6$
0,57	0,38	9,85
0,25	0,17	10,35
0,12	0,08	10,65
0,05	0,035	10,85

Digitized by Google

Surface de l'électrode : 150 mm².

J.	Densité de courant	ccm. $K_4Fe(CN)_6$
1,45	0,97	9,43
0,52	0,35	9,80
0,25	0,17	10,30
0,12	0,08	10,65
0,05	0,035	10,60

Surface de l'électrode : 400 mm².

J.	Densité de courant.	ccm. $K_4Fe(CN)_6$
0,65	0,16	10,6
0,52	0,13	10,6
0,32	0,08	10,55
0,25	0,06	10,7
0,12	0,03	10,9
0,05	0,012	11,0

Lorsqu'on range les densités de courant par ordre décroissant, les volumes de réactif nécessaire pour atteindre l'inflexion vont croissant.

Densité de courant.	ccm. $K_4Fe(CN)_6$		
0,97	9,43	0,08	10,6
0,38	9,85	0,06	10,7
0,35	9,80	0,035	10,85
0,17	10,35	0,03	10,9
0,16	10,6	0,012	11
0,13	10,6		
0,08	10,65		

Il en est de même dans les expériences du tableau XIII effectuées sur d'autres solutions.

TABLEAU XIII.

$CuSO_4$ N/5 × 15 $K_4Fe(CN)_6$ N/5 20 gr. $BaCl_2$.
Surface de l'électrode : 150 mm².

J.	Densité de courant.	ccm $K_4Fe(CN)_6$
0,45	0,30	10,15
0,37	0,25	10,40
0,29	0,20	10,40
0,21	0,15	10,40
0,13	0,09	10,6
0 50	0,033	10,8

Digitized by Google

Surface de l'électrode : 672 mm².

J.	Densité de courant.	ccm. $K_4Fe(CN)_6$
1,12	0,17	10,20
0,52	0,08	10,55
0,22	0,03	10,75
0,21	0,03	10,79

Il résulte de toutes ces expériences :

1° Que lorsque la densité du courant à l'électrode est inférieure à 0,01 $\frac{\text{milliamp.}}{\text{cm}^2}$ la titration n'est plus possible, car le point d'inflexion devient à peine sensible, fig. 6, courbe 6.

2° Que la quantité de réactif nécessaire pour produire l'inflexion est avant tout fonction de la densité du courant auxiliaire à l'électrode.

(D'autres séries d'expériences nous ont montré que la densité du courant n'était pas le seul facteur qui influence la position du point d'inflexion, mais que la valeur absolue de l'intensité du courant, c'est-à-dire la quantité d'électricité qui a traversé la solution à analyser, jouait aussi un rôle, bien que moins important. A densités de courant égales il faut employer d'autant plus de $K_4Fe(CN)_6$ que l'intensité est faible).

e) *Durée des titrations.* — Nous avons, en dernier lieu, observé que la précision des titrations du cuivre par le ferrocyanure est influencée par la durée de cette opération.

Tandis que les courbes de précipitation déterminées rapidement, c'est-à-dire en 5-15 minutes sont identiques — toutes choses égales — elles deviennent irrégulières lorsqu'on interrompt la titration pendant un certain temps.

Parmi les nombreux dosages effectués au cours de ces recherches, ceux pour lesquels les conditions d'expériences étaient identiques (concentration des solutions, intensité du courant

Digitized by Google

auxil., subst. étrang., etc.), ont toujours fourni des résultats concordants lorsque les titrations n'étaient pas interrompues.

Voici quelques exemples, pris au hasard, qui se rapportent à de nombreux dosages faits à des époques différentes :

TABLEAU XIV.

$CuSO_4$ N/1 × 15; $K_4Fe(CN)_6$ N/1. E = 12 v.; R = 20,000 ohms. Electr.: 150 mm²; subst. étr.: 0.				$CuSO_4$ N/5 × 15; $K_4Fe(CN)_6$ N/5. E = 24 v.; R = 20,000 ohms. Electr.: 672 mm²; subst. étr.: 5 gr. $BaCl_2$.			
1. 10,01 cc. $CuSO_4$.		2. 9,95 cc. $CuSO_4$.		1. 10,01 cc. $CuSO_4$.		2. 9,95 cc. $CuSO_4$.	
cc. réactif.	mv.	cc.	mv.	cc. réactif	mv.	cc.	mv.
0	+ 25	0	+ 35	— 0,02	+ 210	0	+ 200
8	— 10	5	+ 30	8	+ 165	9	+ 150
10	— 64	8	+ 20	9	+ 145	9,7	+ 125
10,9	— 170	9	+ 12	10	+ 100	10	+ 100
11,2	— 455	10	— 5	10,1	+ 70	10,2	— 260
11,5	— 475	10,5	— 21	10,2	— 270	10,3	— 330
13	— 540	10,8	— 75	10,3	— 340	10,5	— 370
Durée: 5 min.		10,9	— 140	10,4	— 365	Durée: 6 min.	
		11,0	— 225	11,0	— 435		
		11,1	— 385	12	— 435		
		11,2	— 430	Durée: 12 min.			
		11,3	— 472	Point d'infl.:		10,15	10,19
		11,5	— 510	Pour 10 cc. Cu:		10,20	10,18
		11,8	— 535				
		12,7	— 543				
		Durée: 15 min.					

La fig. 7 représente les deux premières titrations du tableau XIV.

Voici, par contre, quelques exemples de titrations prolongées pendant plus d'une heure; on voit que la courbe devient alors irrégulière. Les pointés de l'expérience 1, tabl. XVI ont été déterminés 5 à 10 minutes après chaque addition de réactif; pour ceux de l'expérience 2, le réactif coulait lentement, goutte à

Digitized by Google

goutte, dans le becher. Enfin l'expérience 3 représente une titration rapide dans les mêmes conditions.

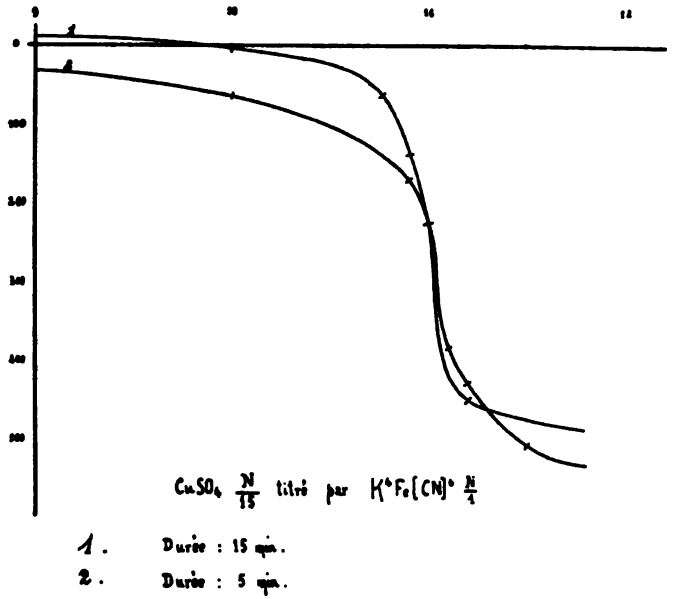


Fig. 7.

Tableau XV.

$CuSO_4$ N/1 × 15; $K_4Fe(CN)_6$ N/1.
E = 10 volts. R = 50,000 ohms.
Durée: 60 minutes.

cc. réactif	mv.	cc.	mv.
0	— 35	10,7	— 245
5	— 35	10,95	— 275
9	— 48	11,35	— 440
10	— 70	11,5	— 450
10,3	— 90	12	— 455
10,5	— 145		

Digitized by Google

TABLEAU XVI.

$CuSO_4$ N/10 × 15; $K_4Fe(CN)_6$ N/10.
E = 12 volts. R = 20,000 ohms.

1		2		3	
cc. réactif.	mv.	cc.	mv.	cc.	mv.
0,0	— 130	— 0,1	— 175	0	— 85
5	— 205	5	— 170	8	— 100
8	— 210	8	— 175	9,05	— 118
9	— 215	8,5	— 175	9,5	— 145
9,5	— 234	9	— 186	10,0	— 395
10,0	— 450	9,5	— 195	10,5	— 532
10,5	— 425	9,8	— 195	11,0	— 590
11,0	— 425	10,0	— 195	12	— 625
12,0	— 420	10,25	— 310		
		10,5	— 365		
		10,75	— 385		
		11,0	— 365		
		12	— 430		

En traçant ces courbes, on constate que celle qui présente l'allure la plus régulière provient de la titration (3), exécutée rapidement, tandis que les autres courbes sont mauvaises.

Conclusion.

Les titrations avec l'électromètre comme indicateur sont sujettes à un grand nombre de causes d'erreur.

Si nette que soit l'inflexion de la courbe de précipitation, elle ne correspond pas toujours au point final théorique de la réaction, aussi faudra-t-il, pour chaque cas particulier, déterminer

a) Les substances étrangères susceptibles de déplacer le point d'inflexion.

Digitized by Google

b) La densité minimum du courant auxiliaire à l'électrode, avec laquelle on obtient encore une bonne inflexion.

c) La densité de courant à partir de laquelle l'inflexion est déplacée.

d) Les concentrations les plus favorables pour une analyse précise.

Les mêmes causes d'erreur que l'on observe lors de la titration des sels de cuivre par le ferrocyanure se retrouvent chez toutes les titrations, mais à un degré très variable.

La pratique montre que plus le précipité formé est absorbant, plus la titration est sensible aux variations des conditions de l'expérience. Ainsi les précipités suivants sont classés par ordre décroissant de leurs propriétés absorbantes[1] : ferrocyanure de cuivre, ferrocyanure d'argent, iodure d'argent, chlorure d'argent, sulfure de zinc, sulfure de cuivre, bromure d'argent.

Alors que le point d'inflexion de la courbe de précipitation du cuivre par le ferrocyanure est déplacé par une très faible variation de l'intensité du courant auxiliaire, il faut déjà de très grandes variations d'intensité pour déplacer le point final de la titration du cuivre par le sulfure (voir le mémoire suivant).

Il serait agréable de pouvoir prévoir et calculer ces déplacements. Nous avons indiqué ailleurs[2] l'esquisse d'une théorie générale rendant compte de ces phénomènes et nous rassemblons actuellement le matériel expérimental voulu pour préciser cette théorie.

[1] Déterminées en plaçant le précipité dans l'eau, ajoutant un sel indifférent et notant l'augmentation de conductibilité due à ce sel. Lorsqu'il y a absorption, la conductibilité est peu constante et augmente d'autant moins que le précipité est plus absorbant.

[2] Chem. Ztg., 35, p. 177 (1911), C. R. de la Soc. vaud. de Chimie.

Digitized by Google

VOLUMÉTRIE PHYSICO-CHIMIQUE.
IV. — DOSAGES DU CUIVRE ET DE L'ARGENT

PAR MM.

PAUL DUTOIT et GOTTFRIED VON WEISSE.

I. — Dosage du cuivre.

Les principaux réactifs précipitant les sels de cuivre en solution à l'état de combinaison insoluble sont les sulfures, les ferrocyanures et les alcalis. Les sulfocyanures, hyposulfites, iodures, etc. précipitent aussi plus ou moins rapidement, par réduction des sels cupriques en sels cuivreux insolubles ou très faiblement hydrolysés.

Lorsqu'on effectue une de ces titrations de cuivre, en utilisant comme indicateur le saut de potentiel à une lame de Cu plongeant dans la solution, on ne remarque pas d'inflexion nette, à moins de polariser cathodiquement la lame de Cu. Avec un courant auxiliaire et en agitant énergiquement la solution — électrode rotative — on obtient, au contraire, des variations brusques de potentiel au point final de la réaction.

En voici quelques exemples :

10 cc. d'une solution à peu près dixième normale ont été dilués à environ 100 cc. et titrés avec des solutions de :

Digitized by Google

TABLEAU I.

K_2S		$K_4Fe(CN)_6$		NaOH		$Na_2S_2O_3$	
cc. du réactif	mv.	cc.	mv.	cc.	mv.	cc.	mv.
0	— 20	0	+ 20	0	+ 25	0	— 20
5	— 25	6	+ 15	4,5	+ 15	5	— 20
8	— 30	9,55	— 12	7,0	0	7	— 25
10	— 58	10	— 33	7,5	— 25	9	— 62
10,35	—140	10,3	— 65	8,0	—140	9,4	—105
10,7	—275	10,6	—135	8,6	—195	9,6	—220
11	—320	10,9	—265	9,2	—240	9,8	—260
11,4	—330	11,2	—280	10,0	—270	10	—285
13,0	—355	13,0	—275	12	—290	11	—325

L'expérience a montré que les courbes de précipitation des sels de Cu par les iodures, les alcalis, les sulfocyanures, les phosphates, etc. sont irrégulières; aussi, sans examiner ces titra-

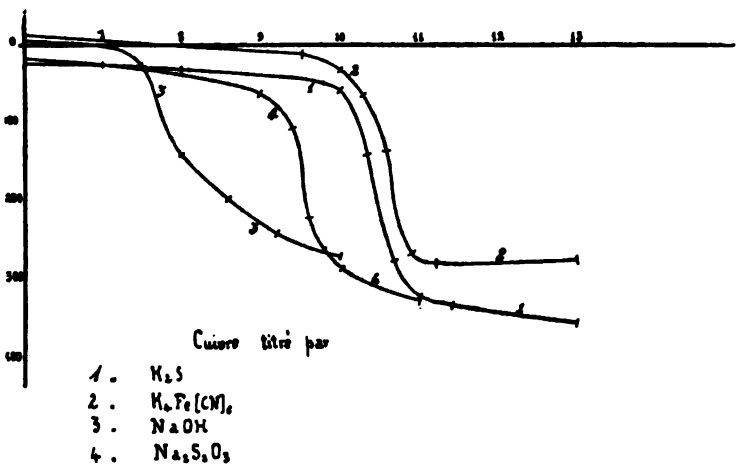


Fig. 1.

tions de plus près, avons-nous étudié la précipitation par les sulfures.

Les courbes de précipitation par cet agent sont toujours régulières et présentent une inflexion si nettement accusée qu'il

Digitized by Google

est difficile de faire une erreur appréciable sur la position du point de double inflexion.

Variations du titre des solutions de sulfure.

Les sulfures alcalins sont des réactifs intéressants car ils précipitent la plupart des métaux ; ils sont cependant rarement utilisés dans les méthodes volumétriques ordinaires, étant peu stables, et aussi faute d'indicateurs appropriés.

Nos essais ont été effectués, durant presque toute la durée de ce travail, avec des solutions de sulfure préparées en introduisant de l'hydrogène sulfuré lavé dans une solution de potasse caustique. Le courant de H_2S était arrêté avant que l'alcali fût saturé afin d'éviter la formation de polysulfures. Nos solutions contenaient donc toujours un excès d'alcali. Ce n'est malheureusement qu'à la fin de ces recherches que nous avons utilisé du sulfure de sodium cristallisé, pur, fourni par la maison Merck, à Darmstadt. Les solutions de ce composé sont beaucoup plus stables que celles préparées au laboratoire. Cela peut provenir du fait que l'oxydation du K_2S en présence d'un excès, même faible, d'alcali, est plus rapide.

Une seconde particularité des solutions alcalines de K_2S préparées au laboratoire est que leur titre, déterminé par la méthode des différences de potentiel, n'est pas le même suivant qu'on l'obtient en comparant le sulfure à des solutions d'argent ou à des solutions de cuivre. Voici le détail de quelques-unes de ces expériences :

Une solution fraîche de K_2S alcalin a servi à titrer une solution d'argent obtenue en dissolvant 1,0735 gr. d'argent métallique, chimiquement pur, dans de l'acide nitrique et étendue à 100,35 cc. La même solution de K_2S servait ensuite pour titrer une solution de cuivre obtenue d'une façon analogue à celle de l'argent et contenant 3,5915 gr. de Cu métallique dans 1000 cc.

Digitized by Google

Pour la titration, on introduisait un volume donné de la solution métallique dans un becher, neutralisait par de la soude et acidulait par de l'acide acétique, ensuite on diluait à 150-200 ccm³. La courbe des forces électromotrices, en fonction du sulfure ajouté, présentait un point d'inflexion toujours assez net pour que sa position soit déterminée à 0,3 % près. Nous nous bornons à transcrire les résultats des titrations :

		cc. KₐS	Titre du KₐS
cc. Ag	9,82	11,54	0,08438
cc. Cu	9,51	13,14	0,08171

On voit que le titre de K_2S n'est pas le même lorsqu'il est fixé au moyen de la solution d'argent ou de celle de cuivre. Il est, dans ce dernier cas, de 3,3 % plus faible. Il ne s'agit pas ici d'erreurs d'expérience, car ces observations ont été répétées plusieurs fois en préparant des solutions d'argent et de cuivre très exactement titrées.

Au fur et à mesure que la solution de sulfure alcalin vieillit, les titrations d'argent et de cuivre deviennent plus discordantes, comme le montre le tableau suivant, qui se rapporte à une autre solution de sulfure.

I	II	III	IV
Age de la solution.	Normalité par rapport à l'argent.	Normalité par rapport au cuivre.	Rapport des chiffres II et III.
2-3 heures	0,09949	0,09696	102,6
4 semaines	0,06326	0,05809	108,9
6 mois	0,0481	0,0194	247

On voit que le titre d'une solution de sulfure conservée à la lumière diffuse, dans un flacon en verre blanc bouché à l'émeri, baisse rapidement. Après 6 mois il faut deux fois plus de réactif pour précipiter la même solution d'argent et 5 fois plus pour précipiter la même solution de cuivre. D'autre part, la nature des précipités change. L'introduction du sulfure âgé dans une solution cuivrique ne provoque aucun précipité, bien que le point d'inflexion soit cependant très net et indique la disparition des

Digitized by Google

ions Cu. Ce n'est qu'après plusieurs heures qu'un floculat jaunâtre commence à se déposer. Ces caractères sont ceux de la précipitation du cuivre et de l'argent par les thiosulfates alcalins. On sait du reste que K_2S s'oxyde facilement en laissant du thiosulfate comme produit principal de l'oxydation. Si l'on explique de cette manière la diminution du titre par rapport à l'argent par contre on ne s'explique pas que le titre rapporté au cuivre diminue pareillement.

La réaction entre les sels de cuivre et le thiosulfate doit probablement s'écrire :

$$2CuSO_4 + 4K_2S_2O_3 = Cu_2S_2O_3 . K_2S_2O_3 + 2K_2SO_4 + K_2S_4O_6 .$$

Si le sulfure de potassium s'était transformé intégralement en $K_2S_2O_3$, il faudrait deux fois plus de réactif pour précipiter le cuivre que pour précipiter l'argent au lieu de 2,47 fois. Il est donc probable que le thiosulfate n'est pas le seul produit d'oxydation de K_2S qui réagisse avec l'argent.

Tandis que les solutions de K_2S et de Na_2S préparées à partir de H_2S non chimiquement pur se transforment rapidement, les solutions de Na_2S, purifié et livré par la maison Merck, ne changent de titre que très lentement : après 15 jours, la diminution est encore bien inférieure à 1 $^0/_0$. Il semble — nous indiquons cela à titre de simple hypothèse — que la petite quantité d'impuretés (As,Sb,Se ?) contenues dans H_2S catalyse l'oxydation de K_2S.

En résumé, ces premiers essais nous ont montré que les solutions de sulfures alcalins sont des réactifs suffisamment stables pour être utilisés en volumétrie, à condition que l'on choisisse des produits purs.

Réactions entre les sulfures et les sels cuivriques.

Les solutions de sulfures alcalins précipitent les sels cuivriques en solution neutre ou acide à l'état de $xCuS + y(Cu_2S + S)$.

Digitized by Google

Au point de vue volumétrique il est sans importance que H_2S précipite du sulfure cuivreux ou cuivrique, la quantité de réactif nécessaire pour précipiter une quantité donnée de sel cuivrique étant la même dans les deux cas.

Nous avons observé que deux solutions équimoléculaires de sulfure alcalin et de chlorure ou nitrate cuivrique ne précipitent pas intégralement. Il faut, pour que la réaction soit complète, un excès de réactif de 2-3 $^0/_0$. Cela résulte en particulier des titrations comparées de $AgNO_3$ et $CuCl_2$ par la même solution fraîche de sulfure.

Voici, par exemple, les titres de diverses solutions de sulfures déterminés sur des préparations fraîches :

Réactif.	Titre du réactif déterminé avec Ag.	Id. avec Cu.	Ecarts en $^0/_0$.
K_2S alcal.	0,09949	0,09696	2,6
Na_2S neutre	0,1010	0,09835	2,7 [1]
K_2S	0,03131	0,03058	2,3

Les mêmes écarts entre les titres d'une solution de sulfure ajustée sur l'argent ou sur le cuivre, qui existent toujours lorsque le réactif a été conservé plus ou moins longtemps, se retrouvent aussi, mais plus faibles, lorsque le réactif vient d'être préparé. Il est difficile d'admettre qu'ils soient dus à l'existence d'hyposulfite dans les solutions fraîches de sulfures ; on ne s'expliquerait pas alors pourquoi les écarts sont pratiquement identiques quelle que soit la nature du sulfure. On ne comprend pas non plus pourquoi le Na_2S purifié et cristallisé, dont les solutions sont stables longtemps et ne donnent pas lieu à la formation de thiosulfates, en contiendrait déjà une quantité toujours constante.

Nous avons lieu de supposer que cet excès de réactif, nécessaire pour précipiter les sels de cuivre, est dû à une réaction secondaire encore inconnue.

[1] Chiffres obtenus par M. Otero.

Digitized by Google

En pratique, ces anomalies n'empêchent pas d'obtenir des dosages volumétriques de cuivre rigoureux, à condition de déterminer le titre du sulfure réactif au moyen d'une solution de cuivre à titre connu.

Densité du courant auxiliaire.

Sans étudier d'une manière complète les variations des résultats en fonction de la densité du courant auxiliaire, nous avons pu constater que, pour obtenir une bonne courbe des forces électromotrices dans le cas de la précipitation du cuivre par un sulfure, une densité de courant de 6×10^{-6} amp. par cm^2 était suffisante, tandis que pour les titrations avec le ferrocyanure, cette densité de courant doit être beaucoup plus grande.

La surface de l'électrode qui servait à nos titrations était de $2 \times 1,5$ cm^2, et nous avons polarisé avec un courant de faible intensité (4 volts et 100000 ohms, soit 0,02 M. A.). Dans ces conditions, les erreurs dues aux variations d'intensité du courant auxiliaire sont pratiquement négligeables. Un courant auxiliaire trop fort produisait des écarts dans le même sens que dans le cas du ferrocyanure. En voici quelques exemples :

Equivalents de Cu dans 150 cc. de liquide.	Courant auxiliaire volts	ohms	cc. K_2S alcal. nécessaires pour la précipitation.	cc. K_2S rapportés à 0,0005000 équivalent.
0,000519	6	10 000	5,23	5,041
512	4	50 000	5,36	5,250
513	4	100 000	5,37	5,234

Tandis que la différence entre les deux dernières valeurs est de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience, la première, obtenue avec un courant 9 fois plus intense, s'en écarte de 2,5 %.

Influence de la concentration.

Tant que les solutions de cuivre sont moyennement concentrées, c'est-à-dire contiennent au moins 0,1 gr. à 0,02 gr. par

Digitized by Google

litre, les titrations sont exactes. Voici trois exemples de titrations donnant de très bonnes courbes des forces électromotrices, malgré que les pointés soient relativement rares aux environs du point d'inflexion.

TABLEAU II.

1		2		3	
0,01665 gr. = 0,000524 equ. de Cu dans 100 cc. du liquide.		0,00666 gr. = 0,0002096 eq. Cu dans 100 cc. de liquide.		0,00333 gr. = 0,0001048 eq. Cu dans 250 cc.	
cc. réactif.	mv.	cc.	mv.	cc.	mv.
0	+ 45	0	+ 150	4,03	+ 120
2	+ 175	1,8	+ 135	4,5	+ 115
4	+ 155	1,9	+ 120	4,8	+ 100
4,3	+ 145	2,0	+ 10	4,9	+ 90
4,5	+ 132	2,1	— 335	5,0	+ 25
4,8	+ 118	2,2	— 350	5,1	— 340
5,0	+ 90	2,3	— 365	5,2	— 370
5,1	— 280	2,4	— 370	5,3	— 380
5,2	— 390	2,5	— 380	5,5	— 395
5,3	— 405	3,0	— 395	6,0	— 410
5,4	— 410	4,0	— 410	7,0	— 420
5,7	— 420				
6,0	— 425				
7,0	— 440				

Le courant auxiliaire était de 4 volts et 100000 ohms, la pile de comparaison avait une force électromotrice de 0,6 volt. Les points d'inflexion correspondent à 5,07, 2,02 et 1,00 cc. Tandis que les deux premières titrations concordent absolument, la troisième s'en écarte de 1,2 %, ce qui doit être attribué à une erreur d'expérience, due au faible volume de réactif employé dans ce cas.

La vérification de l'exactitude de ces analyses pourra se faire en contrôlant le titre du sulfure réactif par différentes solutions de cuivre: on obtient toujours la même valeur. Exemple:

50 cc. d'une solution contenant 0,6510 gr. Cu au litre dilués à 200 cc.
50 » » » » 0,6598 » » » » » » 100 cc.

Digitized by Google

Dans la première solution, le cuivre se trouve à l'état de chlorure avec un très faible excès d'acide chlorhydrique; dans la seconde, à l'état de sulfate avec excès d'acide sulfurique. Après neutralisation on acidule à l'acide acétique. La première solution exige 5,16 cc. de sulfure alcalin, la seconde 5,21 pour précipiter la totalité du cuivre. Le titre du sulfure fixé par ces expériences est

I 0,1984 équiv. gr. par litre.
II 0,1992 » »

chiffres qui diffèrent de 0,4 %.

Le tableau III contient quelques autres résultats :

TABLEAU III.

gr. de Cu dans 100 cc.	cc. BaS alcal.	Titre de BaS.
0,00651	6,60	0,03128
0,00660	6,56	0,03120
0,00638	6,389	0,03137
	cc. KaS alcal.	
0,0319	10,62	0,9445
0,0333	11,14	0,9400
0,0551	18,45	0,9415

Dans ces deux cas les différences maxima sont aussi de 0,5 %.

Lorsque les solutions à analyser contiennent très peu de cuivre, la titration est encore possible, même lorsqu'il s'agit de quantités de cuivre ne dépassant pas 0,1-0,3 milligramme par litre. Le point de double inflexion de la courbe est quelquefois encore très net; dans d'autres expériences, par contre, il est peu marqué. Nous avons cru observer que l'inflexion est meilleure lorsqu'on utilise une électrode ayant déjà servi à plusieurs titrations de sels de cuivre bien que la cause de ce phénomène ne nous soit pas connue.

Digitized by Google

La série suivante se rapporte à des solutions N/10000 à N/100000. Le volume de liquide était chaque fois de 1 litre contenant respectivement I. 0,00333, II. 0,00166, III. 0,000666 et IV 0,000333 gr. de cuivre. Comme dans toutes les autres expériences, les solutions ont été neutralisées puis acidulées à l'acide acétique. La solution de sulfure alcalin réactif était N/50 environ, ayant été préparée en diluant 5 fois une solution contenant 0,1035 équiv. K_2S (par rapport au cuivre) et 0,0915 équiv. de KOH libre. Nous reproduisons les titrations complètes et les courbes. La pile de comparaison avait 0,6 v., le courant auxiliaire était de 4 volts et 100000 ohms. La durée du dosage était de 5 à 7 minutes, ce qui fait que dans la dernière des titrations, l'erreur provoquée par le courant auxiliaire qui élimine du cuivre de ses solutions diluées, n'atteignait encore que 2,5 % (tabl. IV, fig. 2).

TABLEAU IV.

1		2		3		4	
cc. K_2S	f. e. m.	cc. K_2S	f. e. m.	cc. K_2S	f. e. m.	cc. K_2S	f. e. m.
0	+ 130	0	+ 115				
4	+ 100	2	+ 85	0	+ 100	0	+ 95
4,5	+ 90	2,5	+ 10	0,8	+ 60	0,4	+ 50
4,8	+ 75	2,6	— 110	0,9	+ 40	0,5	— 40
5,0	+ 60	2,7	— 185	1,0	— 40	0,6	— 140
5,2	— 20	2,8	— 240	1,1	— 130	0,7	— 220
5,3	— 120	2,9	— 270	1,2	— 230	0,8	— 230
5,4	— 175	3,0	— 280	1,3	— 260	0,9	— 245
5,5	— 225	4,0	— 320	1,5	— 280	2,0	— 280
5,6	— 250			2,0	— 315	3,0	— 290
5,7	— 260			3,0	— 325		
6,0	— 280						
7,0	— 310						

Pour fixer les points d'inflexion, on promène une règle le long de la courbe et l'on note le point de double inflexion — lorsque

Digitized by Google

celui-ci existe. — Sinon l'on choisit comme point final celui qui correspond à la moitié de la partie droite AB de la courbe.

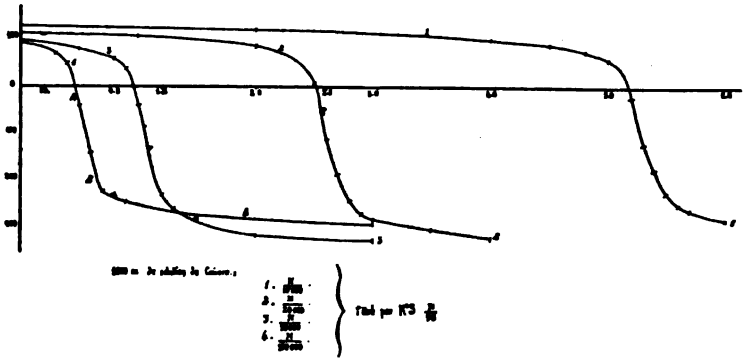


Fig. 2.

A de pareilles dilutions, la précision ne peut être très grande comme on le voit par l'examen des courbes.

Une application intéressante de ces dosages serait la détermination rapide et quantitative des traces de cuivre existant dans les matières alimentaires (moûts, conserves, etc.).

Nous avons, par exemple, dosé directement le cuivre dans l'eau d'une rivière, momentanément empoisonnée, sans être obligés de concentrer cette eau. La quantité trouvée fut de 0,68 mgr. de cuivre par litre dans deux titrations effectuées sur 100 cc. d'eau et qui différaient relativement peu entre elles (de 1,3 %).

Pour titrer des solutions aussi diluées, nous espérions qu'il y aurait avantage à diluer aussi le réactif afin d'éviter l'emploi de burettes divisées en centièmes de cc., qui permettent d'apprécier le millième, mais ne sont jamais très précises. Nous avons constaté qu'en diluant les solutions de sulfure, leur titre ne change pas proportionnellement à la quantité d'eau ajoutée : il diminue plus rapidement.

Digitized by Google

Exemple : en diluant du Na_2S N/10 dix fois, il devient N/105,2 et en diluant celui-ci dix fois, la solution est N/1230 au lieu de N/1000. Les courbes obtenues dans les titrations avec un sulfure aussi dilué ne sont plus nettes et leur allure se rapproche de celle des courbes obtenues par le thiosulfate. Il est donc probable qu'une dilution trop grande du sulfure alcalin favorise la formation de thiosulfate.

D'autre part, les sulfures alcalins en solution sont facilement adsorbés par les parois des vases, ce qui tend aussi à diminuer le titre. Pour précipiter un volume donné de $AgNO_3$ N/10000 par la même solution de Na_2S N/10 diluée 1000 fois, il faut 5 à 10 fois la quantité théorique de sulfure. Celui-ci est donc presque entièrement éliminé dans des solutions aussi étendues.

Pour résumer, nous pouvons conclure que :

La titration des solutions cuivriques par un sulfure alcalin est possible et relativement exacte tant que la solution contient plus de 0,3 mgr. de cuivre par litre et que le sulfure réactif n'est pas trop dilué, c'est-à-dire que son titre est au moins de N/50.

Substances étrangères.

Toutes les titrations précédentes ont été effectuées en neutralisant une solution cuivrique acide par un faible excès d'alcali (NaOH ou Na_2CO_3), puis en acidifiant par un excès d'acide acétique. La solution contenait donc de petites quantités de nitrates, chlorures ou sulfates alcalins, et un excès d'acétate alcalin et d'acide acétique libre.

Dans ces conditions, qui sont en général faciles à reproduire, quelle que soit la solution contenant le cuivre à analyser, les titrations sont comparables entre elles et fournissent un résultat analytique satisfaisant.

Il n'en est pas de même lorsque les solutions contiennent, à côté de peu de cuivre, un grand excès de substances étrangères :

Digitized by Google

les acides chlorhydrique et phosphorique déplacent tout particulièrement le point d'inflexion, tandis que les acides nitrique et sulfurique ont une influence beaucoup plus faible. Il ne semble pas que les sels aient une grande influence, bien qu'un excès de métaux bivalents déplace un peu le point d'inflexion et en diminue la netteté lorsqu'il y a peu de cuivre.

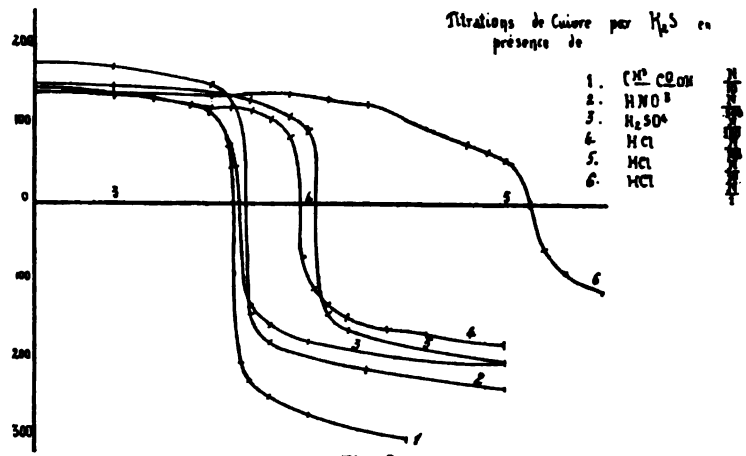


Fig. 3.

Le tableau V contient les résultats de la titration de 100 cc. d'une solution cuivrique N/500 en présence de différents acides. Les quantités de ceux-ci sont indiquées en grammes-molécules par litre de solution cuivrique. Le courant auxiliaire est toujours de 4 volts et 100000 ohms. La pile de comparaison est de 0,5 volt.

TABLEAU V.

1		2		3	
CH_3COOH	0,1	H_2SO_4	0,125	HNO_3	0,02
cc. K_2S	f. e. m.	cc. K_2S	f. e. m.	cc. K_2S	f. e. m.
0,0	+ 230	0,0	175	0,0	205
2,5	+ 145	3,0	140	3,0	175
3,5	+ 115	3,5	115	3,5	150
3,6	+ 45	3,6	75	3,6	130
3,7	— 225	3,7	— 130	3,7	— 140
3,8	— 245	3,8	— 155	3,8	175
4,5	— 300	5,0	— 200	5,0	235
Point d'infl.:	3,62		3,64		3,68

Digitized by Google

4		5		6	
HCl	0,01	HCl	0,1	HCl	1,0
cc. KaS	f. e. m.	cc. KaS	f. e. m.	cc. KaS	f. e. m.
0,0	185	0,0	180	0,0	290
3,0	136	3,0	148	3,0	140
3,6	120	3,7	130	4,1	130
3,8	105	3,9	110	4,5	105
3,9	85	4,0	+ 10	4,8	75
4,02	— 110	4,1	— 140	5,0	55
4,1	— 130	4,2	— 160	5,2	— 60
4,4	— 160	5,0	— 200	5,3	— 90
5,0	— 180			5,5	— 115
Point d'infl. :	3,95		4,05		5,15

Quatre titrations de 100 cc. d'une solution de cuivre N/1000 en présence de différentes substances en excès nous ont donné, avec un autre sulfure alcalin, les résultats suivants :

CH_3COOH	0,01		1,47 cc. K_2S
»		+ $BaCl_2$ 2 gr.	1,49 »
HCl	0,03		1,77 »
»		+ $BaCl_2$ 2 gr.	1,93 »

Ces expériences montrent bien que pour obtenir des dosages comparables de cuivre, il est nécessaire de neutraliser les acides (notamment HCl) libres, puis d'acidifier par de l'acide acétique, de façon à ce que le cuivre se trouve à l'état d'acétate en solution. Dans ces conditions, les dosages sont peu influencés, même par un énorme excès d'un sel, par ailleurs particulièrement nuisible, le chlorure de baryum.

Le sulfure de cuivre se précipite également d'une solution ammoniacale de cuivre. La courbe de précipitation présente un point d'inflexion très net, mais la quantité de sulfure alcalin nécessaire pour la précipitation complète est bien plus considérable que ce ne serait le cas pour précipiter la même quantité de cuivre en l'absence d'ammoniaque : ainsi, par exemple, 100 cc. d'une solution N/100 de cuivre en solution faiblement chlorhydrique demandaient 13,8 cc. de sulfure alcalin N/13 et en solution ammoniacale 17,8 cc. Nous n'avons pas examiné de plus près cette réaction entre K_2S et le complexe ammoniacal.

Digitized by Google

II. — Dosage de l'argent.

De tous les métaux qui se laissent titrer par la méthode des différences de potentiel, l'argent est celui qui fournit toujours les meilleurs résultats, quel que soit le réactif employé. Les chlorures, bromures, iodures, sulfocyanures, thiosulfates, chromates, sulfures alcalins provoquent tous une courbe de précipitation avec inflexion très nette, même sans polariser l'électrode à laquelle on détermine le potentiel.

Il en résulte qu'au point de vue analytique, la précipitation des sels d'argent sera intéressante pour le dosage des radicaux acides entraînant l'argent dans une combinaison insoluble. On pourra même, de cette manière, séparer dans une seule titration différents radicaux acides donnant des sels d'argent de solubilité différente. Ce sera le cas dans la séparation des sels organiques d'avec les halogénures, par exemple, ou dans la séparation d'halogénures seuls. On trouvera, dans le mémoire suivant, quelques applications de ces séparations.

Lorsqu'il s'agit seulement de titrer l'argent, les réactifs les plus appropriés seront ceux qui donnent le sel le moins soluble; ce seraient donc les sulfures alcalins pour doser des traces d'argent ; les halogénures alcalins si la solution à titrer est assez concentrée (0,7 — 0,1 gr. par litre).

Effet du courant auxiliaire.

La quantité de réactif nécessaire pour obtenir l'inflexion de la courbe des différences de potentiel varie avec l'intensité du courant auxiliaire servant à polariser l'électrode à laquelle on détermine le saut du potentiel.

Il faut d'autant moins de réactif que le courant auxiliaire est fort. Le phénomène est identique à celui qu'on observe dans le cas de la précipitation du ferrocyanure de cuivre[1] : tout se

[1] Voir mémoire précédent.

Digitized by Google

passe comme si le courant auxiliaire déposait plus de métal que la quantité calculée par la loi de Faraday.

Les expériences reproduites dans le tableau VI montrent bien cette influence du courant auxiliaire.

Toutes les titrations ont été effectuées sur 200 cc. d'une solution neutre de $AgNO_3$ N/200 : Les solutions titrées par le chlorure et l'iodure ne contenaient pas de substances étrangères. Par contre, celles qui étaient titrées par le $K_4Fe(CN)_6$ avaient été additionnées de 0,5 gr. d'acétate de sodium[1]. Les réactifs étaient environ N/10, la surface de l'électrode 3 cm.

TABLEAU VI.

	Volts	2	2	4	8	12	8
	Ohms	50000	10000	10000	20000	20000	10000
	M. amp.	0,026	0,13	0,33	0,36	0,56	0,73
		cc. réactif / mv.	cc. réactif / mv.	cc. réactif / mv.	cc. réactif / mv.	cc. réactif / mv.	cc. réactif / mv.
Ferrocyanure		I		II			III
		—0,02 + 375		0,0 + 360			0,0 + 335
		9,70 + 200		9,5 + 225			9,0 + 225
		9,90 + 165		9,75 + 20			9,3 + 140
		10,0 — 40		9,9 — 70			9,4 — 80
		10,1 — 50		10,5 — 90			9,6 — 120
		11,0 — 50		13,0 — 125			11,0 — 142
Chlorure		IV	V		VI	VII	VIII
		0,0 + 400	0,0 + 365		0 + 340	0 + 300	—0,05 + 310[2]
		9,8 + 290	9,5 + 290		9,5 + 205	9,3 + 210	9,0 + 242
		9,9 + 270	9,8 + 260		9,7 + 180	9,6 + 165	9,5 + 210
		10,0 + 235	9,9 + 230		9,8 + 115	9,7 + 125	9,8 + 110
		10,1 + 190	10,0 + 145		9,9 + 65	9,8 + 60	9,9 + 10
		10,2 + 165	10,1 + 105		10,0 + 50	9,9 + 25	10,0 + 5
		10,5 + 135	11,0 + 90		11,0 + 30	10,2 0	11,0 + 0
Iodure		IX		X		XI	
		0,0 + 390		0 + 360		0,0 + 315	
		9,8 + 280		9,77 + 180		9,5 + 170	
		9,9 + 260		9,87 + 100		9,6 + 130	
		10,0 + 55		9,97 — 250		9,7 — 315	
		10,1 — 185		10,22 — 280		10,0 — 355	

[1] Le ferrocyanure d'argent se décompose rapidement; le liquide blanc laiteux, au moment de la précipitation, devient peu à peu vert, en même temps que la floculation se produit. L'acétate de sodium empêche cette altération du ferrocyanure.

[2] Dans cette titration la solution d'argent était de 0,8 % plus concentrée que dans toutes les autres.

Digitized by Google

Les points d'inflexion des courbes des différentes titrations correspondent aux nombres de cc. de réactif ci-dessous indiqués :

Ferrocyanure.		Chlorure.		Iodure.	
I	9,95	IV	10,05	IX	10,00
II	9,70	V	9,95	X	9,88
III	9,35	VI	9,80	XI	9,65
		VII	9,80		
		VIII	9,64 [1]		

On voit que les écarts, toutes choses égales, atteignent 3,5 % dans le cas de l'iodure et du chlorure, et 6 % dans le cas du ferrocyanure.

En pratique, et au point de vue purement analytique, ces écarts ne présentent pas d'inconvénients, puisqu'il est possible de faire les titrations sans polariser la lame d'argent, et que, même si l'on polarise, l'influence de variations de l'intensité dans le rapport du simple au double n'entraîne que de faibles erreurs.

Influence de la concentration.

Il ne nous paraît pas nécessaire de reproduire les dosages que nous avons effectués sur des solutions d'argent relativement concentrées, c'est-à-dire contenant plus de 0,1 gr. par litre. On en trouve des exemples dans la publication de Behrend, ainsi que dans le mémoire suivant. Ces titrations sont toujours bonnes, mais ne semblent pas avoir d'importance pratique, puisqu'on peut les effectuer par les méthodes volumétriques ordinaires. Elles ne seraient utiles que dans le cas de solutions colorées qui ne permettraient pas d'apprécier le virage de l'indicateur. Il n'en est pas de même des titrations de solutions très diluées d'argent qui ne peuvent pas s'effectuer par les méthodes ordinaires. Le réactif qui convient le mieux pour la titration de

[1] Rapporté à 200 cc. de $AgNO_3$ N/200.

Digitized by Google

traces d'argent est le sulfure alcalin, car la solubilité de Ag_2S est excessivement faible. La série du tableau VII se rapporte à des solutions d'argent N/1500 à N/48000 obtenues en diluant successivement à 300 cc. les quantités suivantes: 50 cc., 12,54 cc., 6,25 cc., 3,12 cc. et 1,57 cc. d'une solution contenant 0,4246 gr. d'argent au litre. Le sulfure alcalin était sensiblement N/54. La burette contenant le réactif était, pour la première des titrations de 10 cc., pour les autres de 0,907 cc., exactement calibrée et divisée en centièmes.

TABLEAU VII.

1		2		3	
I = 0,066 MA		I = 0,033 MA.		I = 0,013 MA.	
poids de l'argent dans 300 cc.: 21,23 mgr.		5,32 mgr.		2,65 mgr.	
cc. réactif	mv.	cc.	mv.	cc.	mv.
0,02	+ 295	0,	+ 280	0,0	+ 250
10,0	+ 235	2,5	+ 230	1,4	+ 200
10,2	+ 223	2,6	+ 220	1,45	+ 185
10,52	+ 200	2,70	+ 210	1,502	+ 140
10,70	+ 155	2,80	+ 190	1,522	+ 110
10,80	+ 40	2,85	+ 175	1,53	+ 85
10,90	— 20	2,90	+ 150	1,54	+ 55
11,10	— 85	2,95	+ 60	1,552	— 5
11,20	— 200	3,00	— 90	1,57	— 85
point d'inflexion 10,80		3,049	— 180	1,61	— 180
à déduire 0,02 soit 10,78.		3,15	— 200	1,645	— 210
		point d'inflex. 2,98 soit 2,703 cc.		point d'infl. 1,542 ± % soit 1,40 cc.	

4		5	
I = 0,013 MA		I = 0,013 MA	
1,32 mgr.		0,666 mgr.	
cc. réactif	mv.	cc.	mv.
0,	240	0,	230
0,700	180	0,3	190
0,752	130	0,35	160
(0,762	100)?	0,372	132
0,779	70	0,382	105
0,790	30	0,393	52
0,800	— 90	0,400	— 10
0,813	— 130	0,410	— 60
0,840	— 160	0,42	— 90
point d'infl. 0,794 soit 0,720 cc.		0,44	— 118
		0,50	— 200
		point d'infl. 0,397 soit 0,360 cc.	

Digitized by Google

Lorsqu'on rapporte les cc. de sulfure au volume de la première des titrations on obtient la série suivante :

1.	10,78	10,78
2.	10,79	10,80
3.	11,19	11,21
4.	11,54	11,59
5.	11,47	11,55

La quantité maximum d'argent déposé sur l'électrode pendant les 6 minutes que chacune des titrations a duré (un milliampère-

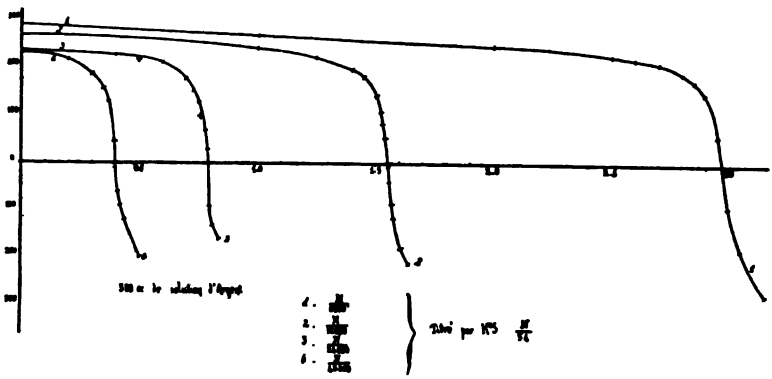


Fig. 4

heure déposant 4,025 mgr.) est de 0,0052 mgr. Si l'on en tenait compte on obtiendrait les chiffres de la seconde colonne.

La quantité de sulfure nécessaire pour précipiter l'argent est proportionnelle à la concentration de l'argent, tant que la solution n'est pas plus diluée que N/6000, c'est-à-dire lorsqu'elle contient plus de 18 mgr. d'argent par litre. A partir de cette concentration, les résultats sont moins exacts : il faut plus de sulfure que la théorie n'en exige. En solution N/48000 il en faut déjà un excès de 6,2 $^0/_0$.

Si l'on se propose de fixer exactement le titre d'une solution d'argent très diluée, il faudra donc ajuster la solution de sulfure avec une solution très diluée d'argent de titre connu. En opérant ainsi, les résultats seront exacts.

Digitized by Google

On pourra même doser des solutions beaucoup plus diluées que N/50000; nous avons constaté qu'il y a encore un point d'inflexion lorsqu'on précipite une solution N/950000 d'argent par le sulfure N/50. Voici une de ces courbes de précipitation : 0,08 cc. d'une solution d'argent à 0,4246 gr. par litre est diluée à 300 cc., neutralisée, acidulée à l'acide acétique et titrée sans courant de polarisation.

cc. K_2S	Mv.
0,842	140
0,86	120
0,87	85
0,88	35
0,89	— 35
0,90	—125
1,00	— 210

point d'infl. : 0,894 — 0,843 = 0,052

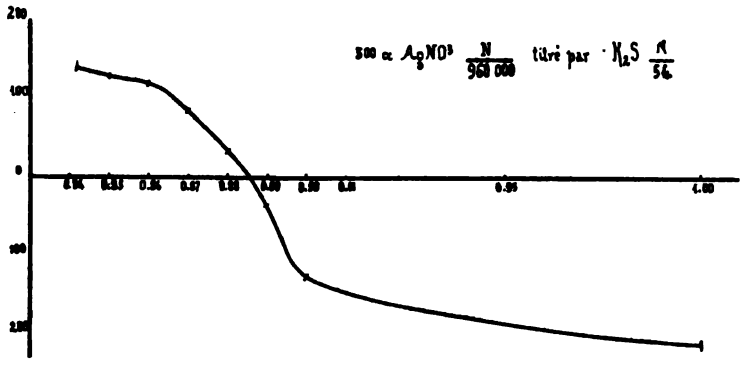


Fig. 5.

L'erreur qu'on peut commettre en choisissant le point d'inflexion de la courbe est considérable, nous l'apprécions — dans le cas particulier — à 10 % environ. La quantité de sulfure nécessaire pour précipiter l'argent en solution est 3 fois plus forte que le calcul le fait prévoir, ce qui n'est pas seulement dû aux erreurs d'expérience (lecture de la burette), mais aussi

Digitized by Google

aux erreurs systématiques qui vont en croissant avec la dilution.

Il n'en reste pas moins remarquable que, même avec cette incertitude, l'on puisse déceler l'argent dans 300 cc. d'une solution N/950000, ce qui correspond à 0,034 mgr. de métal soumis à l'analyse.

L'introduction de sulfure alcalin dans des solutions aussi diluées d'argent ne provoque ni trouble ni coloration (déjà au volume de 50000 la coloration n'est que très faible et le liquide reste limpide) visible à l'œil ou à l'ultramicroscope et cela même lorsque le point d'inflexion est encore net. Il faut en conclure, d'une part, que la solubilité du sulfure d'argent est singulièrement faible, et, d'autre part, que la méthode de détermination de la solubilité basée sur l'observation des concentrations auxquelles la couleur du précipité ou des micelles (Biltz) apparaît, n'est pas rigoureuse.

Le fait que la concentration des ions Ag diminue brusquement lorsqu'on ajoute un sulfure à une solution infiniment diluée d'un sel de ce métal, sans qu'il y ait probabilité de formation d'un complexe soluble, vient confirmer les vues de Th. Svedberg et de v. Weimarn sur la formation des précipités en solutions très diluées. Il semble bien qu'il y a passage continu de Ag^2S de l'état de solution à l'état de suspension avec micelles amicroscopiques.

Nous avons fait les mêmes observations en étudiant la précipitation du CuS en solution très diluée.

Substances étrangères.

Les acides inorganiques et spécialement l'acide phosphorique faussent les titrations d'argent. Il en est de même d'un grand excès de sels neutres. Lorsqu'on opère en vue d'un résultat analytique, il convient donc de neutraliser les acides par un alcali fort, puis d'aciduler avec un faible excès d'acide acétique. C'est

Digitized by Google

dans ces conditions seulement que l'on obtient des résultats comparables.

Résumé et conclusions.

La méthode des différences de potentiel permet de doser exactement le cuivre et l'argent à l'état de sulfures dans des solutions contenant au moins 0,02 gr. de métal par litre, à condition :

1° que la solution en examen soit neutralisée par la soude puis acidulée par l'acide acétique.

2° que l'intensité du courant auxiliaire soit très faible ($< 10^{-4}$ ampères).

3° que le sulfure alcalin servant de réactif soit très pur et que sa normalité soit fixée par comparaison avec des solutions de cuivre (pour le dosage du cuivre) ou d'argent (pour le dosage de l'argent) de titre connu.

Le dosage de traces de cuivre ou d'argent de l'ordre de grandeur de 0,1 à 0,2 mgr. de métal par litre est encore possible, moyennant certaines précautions.

Digitized by Google

VOLUMÉTRIE PHYSICO-CHIMIQUE.
V. — DOSAGE ET SÉPARATION DES HALOGÉNURES

PAR MM.

PAUL DUTOIT et GOTTFRIED VON WEISSE

Les halogénures peuvent être précipités à l'état de sels d'argent ou de sels mercureux; les iodures à l'état de PdI_2, CuI, TlI_2, etc. Toutes ces précipitations peuvent être effectuées par la méthode des différences de potentiel; les plus intéressantes sont celles par l'argent, car elles permettent le dosage de solutions encore très diluées et la séparation des iodures d'avec les bromures et les chlorures.

Le dosage d'un halogénure, par la méthode de Behrend, offre peu d'intérêt, tant que la solution à titrer est relativement concentrée: la volumétrie ordinaire avec indicateur coloré conduit plus simplement au même résultat. Par contre, il était intéressant de doser des solutions très diluées, là où les autres méthodes font défaut.

Nous avons constaté que les erreurs qui entachent les résultats ne dépassent pas 1 $^0/_0$ même lorsqu'il n'y a que 15 mgr. de chlorure par litre dans la solution à analyser, ce qui est le cas des solutions N/5000. Les méthodes de Volhardt, Mohr, etc., ne sont déjà plus applicables à des concentrations bien plus fortes et la méthode basée sur l'observation de l'opacité (néphélomètre) est peu pratique. A ces dilutions, les courbes prennent de plus en plus l'allure d'un S très allongé, mais elles sont si régulières que l'on peut facilement déterminer leurs points d'in-

Digitized by Google

flexion en promenant une règle. L'erreur d'appréciation que l'on commet ainsi est très faible.

Il peut paraître singulier que l'on dose encore avec précision 15 mgr. de chlorure par litre alors que la solubilité du chlorure d'argent est de 1,8 mgr.; cela est cependant rigoureusement exact.

Le dosage des iodures, qui forment un sel d'argent 1300 fois moins soluble que AgCl, est encore possible lorsqu'il n'y a que des traces d'iode dans le liquide à analyser.

* * *

Les solubilités de AgCl, AgBr, AgI déterminées par plusieurs méthodes (Kohlrausch, Goodwin, etc.) sont à 25° :

AgCl	$1,25 \times 10^{-5}$	Mol. gr. par litre.
AgBr	$6,66 \times 10^{-7}$	»
AgI	$0,97 \times 10^{-8}$	»

ce qui correspond aux différences de potentiel entre une solution N/10 de $AgNO_3$ et la solution de l'halogénure d'argent :

AgCl	0,226	volt.
AgBr	0,296	»
AgI	0,701	»

Les séparations des halogénures sont basées sur la différence de solubilité des sels d'argent qui provoque la précipitation successive des halogénures. La courbe des f. e. m. présente plusieurs points d'inflexion correspondant chacun à la fin de la précipitation du Cl, du Br et de l'I. Pour réaliser cette séparation, il est nécessaire que l'agitation soit énergique. Ainsi, dans un mélange de solutions de chlorures et d'iodures, l'introduction d'un sel d'argent, sans agitation, paraît provoquer la formation simultanée d'iodure d'argent et de chlorure passant plus ou moins lentement à l'état d'iodure. Par contre, sous l'influence d'une agitation vive et régulière, il se forme immédiatement de

Digitized by Google

l'iodure d'argent, et ce n'est qu'après la précipitation quantitative de l'iodure que le chlorure précipite.

Cette influence de l'agitation est du reste encore mieux mise en évidence dans le cas de la précipitation d'un mélange de sels cuivriques et de sels d'argent par un ferrocyanure. Malgré que le ferrocyanure d'argent soit moins soluble que celui du cuivre, l'introduction d'un ferrocyanure dans la solution de ces deux métaux provoque la formation d'un précipité brun sale, mélange des deux ferrocyanures. Si, par contre, le liquide est fortement agité par un brasseur rotatif, on voit se former successivement les deux précipités : le liquide blanc laiteux ne se colore en brun qu'au moment où la totalité de l'argent est précipité. Malheureusement la différence des solubilités n'est pas assez grande pour provoquer un saut de potentiel observable à l'électromètre et le pouvoir colorant du ferrocyanure de cuivre n'est pas assez fort pour servir d'indicateur sensible.

Pour empêcher l'entraînement de chlorure ou de bromure par l'iodure d'argent lors d'une séparation des halogénures, Behrend propose d'opérer en solution ammoniacale. Avec notre dispositif, il n'y a pas avantage à opérer ainsi ; les résultats sont au contraire moins bons qu'avec des solutions neutres ou légèrement acidulées à l'acide acétique.

Comme Behrend l'a déjà démontré, la séparation directe et précise de bromures et de chlorures n'est pas possible[1]. En revanche, le dosage de l'ion I^- est d'une précision satisfaisante, même en présence de très grands excès de l'un des deux autres halogènes. Nous reproduisons dans le tabl. I quelques dosages de ce genre. La quantité d'iodure était dans toutes les expériences 10,00 cc. d'une solution N/50 de KI, soit en poids 0,0332 gr. de KI ou 25,4 mgr. d'iode. Cette

[1] Nos expériences montrent que la courbe présente encore des inflexions — peu marquées, il est vrai — qui permettent d'apprécier la teneur en Cl et en Br à 5 °/o près, la somme de ces halogénures étant rigoureusement déterminée.

Digitized by Google

quantité d'iodure avait été chaque fois diluée à 90-500 cc. par de l'eau distillée et additionnée de chlorure de potassium (de 1 gr. à 32 gr.), ou de bromure de potassium (de 0,24 gr. à 3,5 gr.). Le réactif était une solution N/10 de $AgNO_3$ neutre, dont 2,032 cc. correspondaient à 10,00 cc. de l'iodure N/50, ainsi que nous l'avons déterminé par plusieurs dosages effectués avant et après l'exécution de la série reproduite ci-dessous. En tête de chaque titration nous n'indiquons que la quantité de chlorure ou de bromure additionné.

TABLEAU I.

1. 1,0 gr. KCl vol. 90 cc.		2. 2,0 gr. KCl vol. 90 cc.		3. 4 gr. KCl vol. 90 cc.	
cc. $AgNO_3$	mv.	cc. $AgNO_3$	mv.	cc. $AgNO_3$	mv.
0,33	— 352	1,29	— 360	4,15	— 335
2,20	— 265	2,53	— 315	6,00	— 270
2,25	— 250	3,05	— 275	6,10	— 248
2,30	— 235	3,15	— 255	6,12	— 235
2,32	— 228	3,20	— 238	6,14	— 223
2,34	— 215	3,25	— 205	6,16	— 205
2,36	— 196	3,30	— 135	6,18	— 185
2,395	— 100	3,35	— 40	6,20	— 128
2,420	— 60	3,40	— 21	6,22	— 75
2,45	— 30	3,50	— 20	6,24	— 58
2,50	— 18			6,30	— 51
2,70	0			8,5	— 49
3,5	0				
Point d'inflexion :					
2,37		3,31		6,20	
— 0,33		— 1,29		— 4,15	
2,04		2,02		2,05	

Digitized by Google

4. 8 gr. KCl vol. 90 cc.		5. 15 gr. KCl vol. 200 cc.		6. 32 gr. KCl vol. 500 cc.	
cc. $AgNO_3$	mv.	cc. $AgNO_3$	mv.	cc. $AgNO_3$	mv.
0,03	— 360	3,99	— 365	3,00	— 375
1,90	— 273	5,75	— 298	4,60	— 318
2,0	— 251	5,88	— 275	4,90	— 295
2,04	— 235	5,94	— 260	5,00	— 275
2,06	— 220	5,98	— 239	5,05	— 260
2,08	— 208	6,00	— 222	5,10	— 245
2,11	— 175	6,02	— 205	5,15	— 228
2,12	— 165	6,04	— 190	5,20	— 215
2,14	— 140	6,06	— 180	5,25	— 208
2,16	— 115	6,08	— 175	5,30	— 200
2,18	— 110	6,10	— 170	5,40	— 190
2,22	— 92	6,20	— 148	5,50	— 182
2,50	— 75	6,40	— 125	5,70	— 170
4,0	— 75	9,00	— 105	6,00	— 155

Point d'inflexion :

2,15	6,02	5,08
— 0,03	— 3,99	— 3,00
2,12	2,03	2,08

7. 0,24 gr. KBr vol. 100 cc.		8. 0,84 gr. KBr vol. 100 cc.		9. 1,5 gr. KBr vol. 100 cc.	
cc. $AgNO_3$	mv.	cc. $AgNO_3$	mv.	cc. $AgNO_3$	mv.
0,12	— 350	4,01	— 358	0,16	— 335
1,90	— 280	5,8	— 285	1,90	— 268
2,0	— 265	5,9	— 269	2,00	— 253
2,06	— 250	5,94	— 258	2,05	— 242
2,08	— 241	5,98	— 243	2,08	— 233
2,10	— 228	6,00	— 231	2,10	— 226
2,12	— 210	6,02	— 215	2,12	— 218
2,14	— 148	6,04	— 197	2,14	— 213
2,16	— 132	6,06	— 193	2,16	— 202
2,18	— 132	6,10	— 185	2,18	— 190
2,20	— 130	6,30	— 179	2,20	— 185
2,30	— 225	9,00	— 173	2,24	— 178
3,0	— 223			2,50	— 174

Point d'inflexion :

2,13	6,04	3,16
— 0,12	— 4,01	— 0,16
2,01	2,03	2,00

Digitized by Google

10. 3,5 gr. KBr, vol. 100 cc.

cc. $AgNO_3$	mv.	cc. $AgNO_3$	mv.
3,995	— 329	6,04	— 228
5,5	— 289	6,08	— 218
5,75	— 270	6,20	— 215
5,88	— 255	6,30	— 213
5,94	— 250	6,70	— 213
5,975	— 242	8,0	— 210
6,00	— 237		

Point d'inflexion :

$$\begin{array}{r} 6{,}05 \\ -\ 3{,}995 \\ \hline 2{,}055 \end{array}$$

La figure 1 représente les courbes des titrations N°s 1 et 6, la figure 2, celle des titrations N°s 7 et 10. On voit que les points d'inflexion sont faciles à déterminer dans tous les cas à environ 1 % près. L'erreur entachant l'expérience N° 4 est de 5 %, probablement par suite d'une erreur de lecture de la burette. La plupart des autres valeurs trouvées sont exactes à 1 % près. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'autre méthode de dosage rapide des iodures, en présence d'autres halogénures *en grand excès,* qui puisse atteindre cette précision, c'est pourquoi nous croyons que la méthode des différences de potentiel peut rendre des services signalés pour les dosages d'iodures dans les eaux minérales, les eaux mères des marais salants, etc.

* * *

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode au dosage de l'iode dans l'urine. L'urine d'une personne qui avait absorbé 100 cc. d'une solution N/10 de KI, avait été prélevée 1, 3, 5, 7, 12 et 20 heures après l'absorption, à raison de 96, 210, 204, 140, 240 et 180 cc. — 40 cc. de chacune de ces quantités d'urine furent acidulés par 0,5 cc. d'acide sulfurique concentré,

Digitized by Google

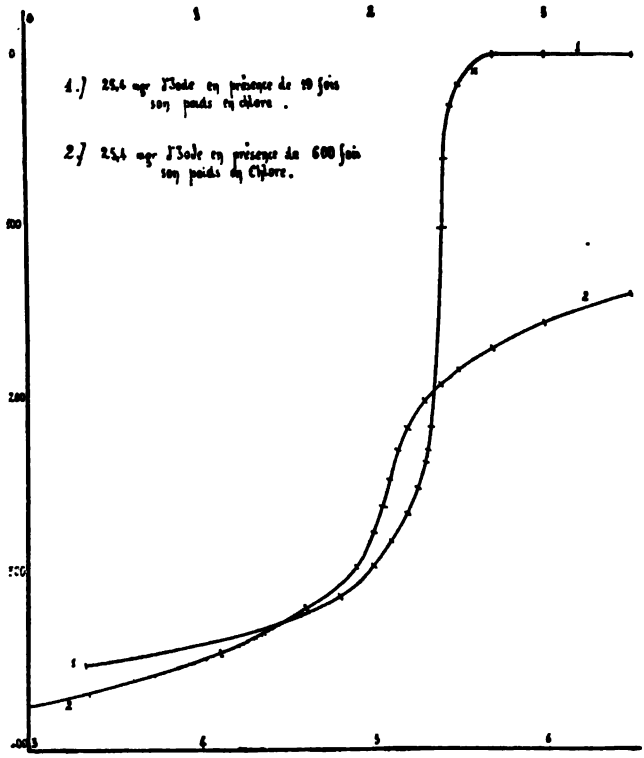


Fig. 1.

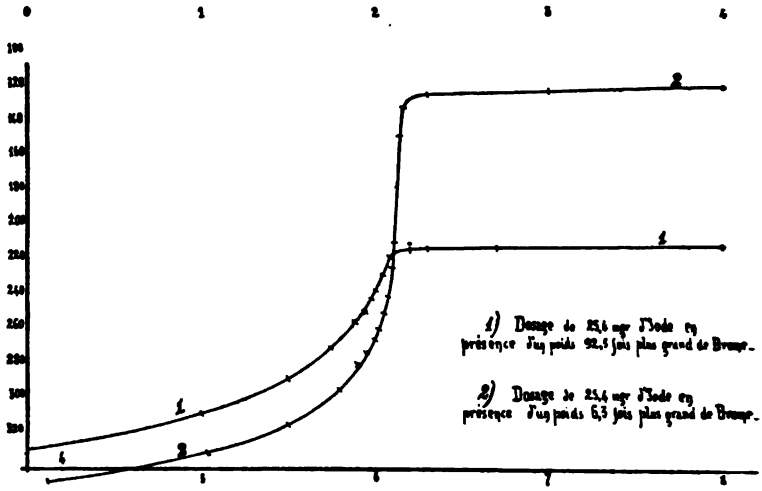


Fig. 2.

Digitized by Google

dilués à 200-250 cc. et soumis à l'analyse. Nous reproduisons dans le tableau II la première et les deux dernières de ces analyses.

TABLEAU II.

1		5		6	
cc. $AgNO_3$, N/10	mv.	cc. $AgNO_3$, N/10	mv.	cc. $AgNO_3$, N/10	mv.
0	— 428	0	— 340	0	— 305
2,275	— 400	1,76	— 300	1,515	— 250
4,475	— 332	2,56	— 260	1,615	— 240
4,675	— 316	2,76	— 230	1,715	— 230
4,775	— 295	2,86	— 160	1,815	— 210
4,825	— 285	2,96	— 5	1,930	— 165
4,875	— 250	3,06	+ 10	2,015	— 35
4,925	— 165	4,76	+ 40	2,115	+ 30
4,975	— 75			3,015	+ 50
5,025	— 10				
5,075	— 5				
5,375	0				

Le tableau III donne les points d'inflexion obtenus par les titrations et les quantités d'iodure N/10 éliminé.

TABLEAU III.

Temps heures.	cc. urine.	cc. $AgNO_3$, N/10 correspondant à 40 cc. d'urine.	cc. de KI, N/10 éliminés.
1	96	5,00	12,00
3	210	5,00	26,25
5	204	3,30	16,83
7	140	3,20	11,20
12	240	2,87	17,22
20	180	2,00	9,00
		Somme. . . .	92,50

Digitized by Google

On voit qu'au bout de 20 heures 92,5 % de l'iodure absorbé était déjà éliminé.

Le dosage de l'iode dans l'urine est facile et donne des résultats précis tant qu'on se trouve en présence de quantités relativement grandes d'iodure. Dans l'exemple qui vient d'être cité, la concentration de l'ion I dans l'urine était encore, après 20 heures, de 0,635 gr. par litre d'urine. Même à cette concentration la différence de potentiel ne s'établit que très lentement et ne reste constante qu'après 5-10 minutes. Exemple : dans la titration N° 5, la différence de potentiel, après addition de 1,76 cc. $AgNO_3$, est constante à — 300 MV ; par contre, après addition de 2,86 cc., elle est d'abord de 215 et augmente pendant 5 minutes jusqu'à — 160 MV, où elle reste constante ; enfin après addition de 2,96 cc. de $AgNO_3$, la différence de potentiel augmente pendant environ 10 minutes de — 110 à — 5 MV. Le point d'inflexion une fois dépassé, la différence de potentiel s'établit de nouveau plus rapidement. Plus l'urine est diluée en iodure, plus il faut de temps pour effectuer la titration. Nous attribuons ce fait à la présence des substances colloïdales dans l'urine. On ne peut y remédier en diluant davantage l'urine soumise à l'analyse, puisque le rapport des substances contenues dans l'urine reste constant. On comprend que ce phénomène rende impossible le dosage d'urines très pauvres en iodure : il entraîne des erreurs considérables dans les résultats et rend l'opération tellement longue qu'il est préférable de travailler par d'autres méthodes.

* * *

Au cours de notre travail, une autre application de la méthode des différences de potentiel nous a été proposée par M. le prof. Ph.-A. Guye. Il s'agissait de déterminer la quantité de chlorure existant dans quelques échantillons de chlorate de potassium. Malgré de multiples cristallisations, ces chlorates contenaient de

Digitized by Google

faibles traces de chlorure, à en juger par le trouble — à peine visible, il est vrai — qu'occasionnait l'addition de nitrate d'argent. En exécutant directement des titrations avec des solutions concentrées du chlorate de potassium en question, nous n'avons pas pu constater qu'il y ait présence de chlorure. Nous avons alors additionné 100 cc. d'une solution saturée de chlorate de potassium de 5 cc. KCl, N/50 et titré avec $AgNO_3$, N/50. Cette opération, répétée en variant les quantités de chlorure additionné, a été effectuée une fois sur un chlorate souillé de KCl et une autre fois sur un chlorate exempt de chlorure. Il va sans dire que le chlorure et le nitrate d'argent étaient rigoureusement ajustés l'un sur l'autre. On constate alors que, pour précipiter le chlorure dans les solutions du chlorate impur, il faut constamment 0,025 cm. Ag, N/50 de plus que pour faire la même titration dans des solutions saturées de chlorate purissimum ou en absence de chlorate. Cet excès de $AgNO_3$ sert évidemment à précipiter le chlorure qui préexistait dans les chlorates et qui s'évalue ainsi à 0,000037 gr. Cette quantité était contenue dans 7 gr. de KCl, elle est donc de l'ordre de grandeur de 1 pour 200000.

Nous reproduisons dans le tableau IV quelques autres dosages de ce genre avec trois chlorates de potassium différents, désignés A, B, C. Le volume du liquide soumis à l'analyse était chaque fois de 100 cc., il contenait les quantités de chlorate et de chlorure de potassium indiquées dans les deux premières colonnes.

5 cc. de KCl, N/50 correspondaient à 5,043 $\pm$ 0,007 cc. de la solution d'argent (moyenne de 6 titrations).

Digitized by Google

TABLEAU IV.

	gr. $KClO_3$	cc. KCl	cc. $AgNO_3$	cc. $AgNO_3$ équivalents aux impuretés du chlorate.	mgr. de KCl contenus dans 1 gr. de chlorate.	
A.	7,0	5.00	5,09	0,047	0,010	moyenne 0,012
	7,0	2,50	2,58	0,059	0,013	
B.	5,0	5,00	5,11	0,067	0,019	moyenne 0,021
	2,5	5,00	5,08	0,037	0,022	
	1,0	5.00	5,06	0,017	0,025	
	7,0	5,00	5,14	0,097	0,020	
C.	7,0	5,00	5,06	0,017	0,003	moyenne 0,003
	7,0	2,00	2,03	0,013	0,003	

On voit que les impuretés contenues dans ces trois échantillons de chlorate varient dans la proportion de 1 à 7 et sont de l'ordre de grandeur de 1 pour 50,000 à 1 pour 300,000.

Résumé.

1° Le dosage des halogénures par la méthode des différences de potentiel conduit à des résultats exacts, quelle que soit la concentration de la solution à analyser.

Les titrations sont encore rigoureuses lorsqu'il s'agit de liquides contenant 10-20 mgr. de chlorures par litre, ou une quantité encore plus faible de bromures ou d'iodures.

2° La titration d'un mélange d'halogénures fournit deux résultats analytiques. La première inflexion, toujours très nette, se produit après la précipitation des iodures, la seconde après la précipitation de tous les halogénures.

Il est possible de doser avec précision les iodures dans une solution contenant un énorme excès de chlorures ou de bromures (600 fois plus en poids).

3° On trouvera quelques applications de la méthode à des cas spéciaux: dosage des iodures dans l'urine, dosage des chlorures dans les chlorates.

Digitized by Google

REVUE

INDEX DES SYSTÈMES BINAIRES ÉTUDIÉS PAR L'ANALYSE THERMIQUE DONT UN COMPOSANT AU MOINS EST UN CORPS ORGANIQUE

PAR M.

B.-N. MENSCHUTKIN

Cet index contient, outre les systèmes décrits dans les paragraphes 1-21 du résumé précédent[1], tous ceux qui, à ma connaissance, ont paru jusqu'à la fin de l'année 1910 et qui ne sont pas compris dans l'index de M. A. Wroczynski[2]. Les abréviations sont les mêmes que celles employées par cet auteur :

n signifie un système à deux courbes et à un eutectique ;

I est une courbe sans eutectique (isomorphisme) ;

A signifie antipodes optiques ;

Im — phénomène d'immiscibilité ;

Cr — phénomène critique ;

C précédé d'un chiffre indique le nombre des combinaisons décelé par la courbe de fusion entre les composants.

Le dernier chiffre est le numéro de renvoi au mémoire, dans lequel est décrit le système en question ; les numéros 1-28 se trouvent dans le § 21 du résumé précédent, les numéros 24-72 dans la liste suivante. Plusieurs systèmes ont seulement un numéro de renvoi à l'article : cela indique les cas où l'auteur n'a étudié qu'une partie d'une courbe de solubilité. L'index est à double entrée, chaque système étant mentionné deux fois.

[1] Journ. Chimie physique, t. 9, p. 539 (1911).
[2] Journ. Chimie physique, t. 10, p. 569 (1910).

Digitized by Google

I

LISTE DES MÉMOIRES AVEC LEURS NUMÉROS DE RENVOI

24 Alexejew, W., Annalen der Physik u. Chemie (Wiedemanns), *28*, 305 (1896).

25 Baud, E., Bull. Soc. chim. (4) *5*, 1022 (1909).

26 Baud, E. et Gay, L., Comptes Rendus, *150*, 1687 (1910).

27 Blanksma, J., Chemisch Weekblad, *7*, 417 (1910).

28 McBride, R., Journ. phys. Chemistry, *14*, 189 (1910).

29 Büchner, E., Zeit. phys. Chemie, *56*, 257 (1906).

29a Bugnet, A., Comptes Rendus, *151*, 312 (1910).

30 Centnerszwer, M., Zeit. phys. Chemie, *72*, 431 (1910).

31 Ciusa, R. et Bernardi, A., Gazz. chim. Italiana *40* II, 158 (1910).

32 Dolgolenko, W., Jour. chim. Russe, *39*, 841 (1907).

33 Faucon, A., Annales de chimie et de physique (8), *19*, 70 (1910).

34 Flaschner, O., Journal Chem. Society, *95*, 668 (1909).

35 Flaschner, O. et Rankin, J., Monatshefte f. Chemie, *31*, 23 (1910).

36 Guthrie, F., Philosophical Magazine (5) *18*, 22 (1884).

36a Homfray, J., Journ. Chem. Society, *97*, 1669 (1910).

37 Hudson, C., Zeit. phys. Chemie, *47*, 113 (1904).

38 Isaak, F., Proceedings Royal Society, *A 84*, 344 (1910).

39 Kablukow, I. et Sachanow, A., Journal chim. Russe, *41*, 1755 (1909).

40 Kahlenberg, L. et Brewer, R., Journ. Phys. Chemistry, *12*, 283 (1908).

41 Kahlenberg, L. et Wittich, W., Journ. phys. Chemistry, *13*, 421 (1909).

42 Klobbie, E., Zeit. phys. Chemie, *24*, 616 (1897).

43 Kremann, R., Monatshefte f. Chemie, *25*, 1271 (1904); *27*, 125 (1906); *28*, 44, 79, 893 (1907); *31*, 843, 855 (1910). Un grand nombre de systèmes binaires sont décrits dans le livre de M. Kremann: Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen, Stuttgart, (1909).

44 Kremann, R. et Hofmeier, F., Monatshefte f. Chemie, *31*, 201 (1910).

45 Kremann, R. et Rodinis, Monatshefte f. Chemie, *27*, 125 (1906).

46 Kruyt, H., Koninkl. Akad. van Wetenschappen Amsterdam, *19*, 32 (1910).

47 Küster, F., Zeit. phys. Chemie, *50*, 65 (1905).

48 Ladenburg, A. et Sobecki, Berichte chem. Gesellschaft, *43*, 2374 (1910). Comptes Rendus *151*, 283 (1910).

49 Lattey, R., Philosophical Magazine, (6) *10*, 397 (1905).

50 Mascarelli, L., Gazz. chim. Italiana, *39* I, 251 (1909).

51 Mascarelli, L. et Ascoli, U., Gazz. chim. Italiana, *37* I, 125 (1907).

52 Mascarelli, L. et Constantino, A., Gazz. chim. Italiana, *40* I, 31 (1910).

53 Mascarelli, L. et Pestalozza, U., Gazz. chim. Italiana, *39* I, 218 (1909).

Digitized by Google

Menschutkin, B., voir nos 1-23 dans le § 21 du résumé précédent.
54 Nagornow, N., Annales de l'Institut Polytechnique à St-Pétersbourg, *13*, 429 (1910); Zeit. phys. Chemie, *75*, 578 (1910).
55 Philip, J. et Smith, S., Journ. Chem. Society, *87*, 1735 (1905).
56 Prins, A., Zeit. phys. Chemie, *67*, 689 (1909).
57 Rothmund, V., Zeit. phys. Chemie, *26*, 433 (1898).
58 Rotinjanz, L. et Rotarski, T., Journal chim. Russe, *38*, 782 (1906).
59 Schmidlin, J. et Lang, R. Berichte chem. Gesellschaft, *43*, 2806 (1910).
60 Schreinemakers, F. Zeit. phys. Chemie, *23*, 417 (1897).
61 Smirnow, W. Journal chim. Russe, *39*, 88 (1907).
62 Smith, C. et Watts, C. Journ. chem. Society, *97*, 562 (1910).
63 Smits, A. et de Leeuw, H. Koninkl. Akad. van Wetenschappen Amsterdam, *19*, 283 (1910).
64 Staronka, W. Bulletin de l'Académie de Cracovie, 1910, 372.
65 Sudborough, J. et Beard, S Journ. chem. Society, *97*, 773 (1910).
66 Timmermans, J. Zeit. phys. Chemie, *58*, 129 (1907).
67 Timofeiew, W. Travaux de la section physico-chimique de la Société des Sciences expérimentales de l'Université de Kharkoff, 1894. La thèse de M. Timofeiew contient un grand nombre de déterminations de solubilité des différents corps dans les substances organiques; l'index ne comprend que les systèmes étudiés pour un grand intervalle de température. Quelques données se trouvent aussi dans les Comptes Rendus, *112*, 1137, 1223 (1891).
68 Tyrer, D. Journ. chem. Society, *97*, 621, 1778 (1910).
69 Valeton, J. Koninkl. Akad. van Wetenschappen Amsterdam, *18*, 755 (1910).
70 Wagner K. et Zerner, E. Monatshefte f. Chemie, *31*, 833 (1910).
71 Wood, J. et Scott, J. Journ. chem. Society, *97*, 1573 (1910).
72 Žukow, A. et Kasatkin, F. Journ. chim. Russe, *41*, 157 (1909).

II. INDEX

A

Acétaldéhyde-alcool éthylique, 2 *C* 63.
Acétamide-bromure de magnésium, 2 *C* 8.
Acétamide-bromure de sodium, 1 *C* 17.
Acétamide-chlorure de calcium, 3 *C* 17.
Acétamide-iodure de magnésium, 1 *C* 8.
Acétamide-iodure de potassium, *n* 17.
Acétamide-iodure de sodium, 1 *C* 17.
Acétanilide-bromure de magnésium, 1 *C* 8.
Acétate d'éthyle-phénanthrènequinone, 68.
Acétate d'isoamyle-iodure de magnésium, 1 *C* 8.
Acétate d'isobutyle-iodure de magnésium, 1 *C* 8.
Acétate de méthyle-iodure de magnésium, 1 *C*, *Im* 8.
Acétate de propyle-iodure de magnésium, 1 *C* 8.
Acétone-bromure de magnésium, 1 *C* 9.
Acétone-hydroquinone, 1 *C* 59.
Acétone-iodure de magnésium, 1 *C* 9.
Acétone-phénol, 1 *C* 59.
Acétone-pyrocatéchine, 1 *C* 59.
Acétone-pyrogallol, 1 *C* 59.
Acétone-résorcine, 1 *C* 59.
Acétonitrile-bromure de magnésium, 2 *C* 8.

Digitized by Google

Acétonitrile-iodure de magnésium, 1 *C* 8.
Acétylacétone-eau, *Im*, *Cr* 57.
Acide acétique-bromure de magnésium, 1 *C* 7.
Acide acétique-chlorure de calcium, 1 *C* 16.
Acide acétique-eau, *n* 33, 43.
Acide acétique-iodure de magnésium, 1 *C* 7.
Acide acétique-naphtaline, 67.
Acide acétylsalicylique-eau, *Im*, *Cr* 35.
Acide amidobenzoïque méta-eau, *n* 35.
Acide amidobenzoïque ortho-eau, *Im*, *Cr* 35.
Acide amidobenzoïque para-eau, *n* 35.
Acide benzoïque-eau, *Im*, *Cr* 24.
Acide bromobenzoïque para-eau, *n* 35.
Acide butyrique-eau, *n*, *I*? 33; *Im*, *Cr* 66.
Acide butyrique-naphtaline, 67.
Acide carbonique-azotypbénetol para, 36a.
Acide carbonique-diphénylamine, *Im* 29.
Acide chlorobenzoïque méta-eau, *Im*, *Cr* 35.
Acide chlorobenzoïque ortho-eau, *Im*, *Cr* 35.
Acide chlorobenzoïque para-eau, *n* 35.
Acide dinitrobenzoïque 1.3.5-eau, *Im*, *Cr* 35.
Acide formique-bromure de magnésium, 1 *C* 7.
Acide formique-eau, *n* 33, 43.
Acide iodobenzoïque para-eau, *n* 35.
Acide isobutyrique-eau, *Im*, *Cr* 33, 57, 61.
Acide méthoxybenzoïque para-eau, *Im*, *Cr* 35.
Acide méthoxycinnamique-azoxyphénetol para, *n*, *cristaux mixtes liquides*, 56.
Acide nitrique-benzaldéhyde, 1 *C* 72.
Acide nitrique-camphre, 2 *C* 72.
Acide nitrobenzoïque méta-eau, *Im*, *Cr* 24, 35.
Acide nitrobenzoïque ortho-eau, *Im*, *Cr* 35.
Acide nitrobenzoïque para-eau, *n* 35.
Acide oxybenzoïque méta-eau, *Im*, *Cr* 24, 35.
Acide oxybenzoïque ortho-eau, *Im*, *Cr* 35.
Acide oxybenzoïque para-eau, *n* 35.
Acide phosphorique-camphre, 1 *C* 72.
Acide phtalique ortho-eau, *n* 35.
Acide picrique-pyrocatéchine, 1 *C* 55.
Acide picrique-hydroquinone, *n*? 55.
Acide picrique-gaïacol, 1 *C* 55.
Acide picrique-résorcine, 1 *C* 55.
Acide picrique-eau, *n* 33.
Acide salicylique-eau, *Im*, *Cr* 24, 35.
Acide propionique-naphtaline, 67.
Acide toluique méta-eau, *Im*, *Cr* 35.
Acide toluique ortho-eau, *Im*, *Cr* 35.
Acide toluique para-eau, *Im*, *Cr* 35.
Alcool benzylique-picolinezincichlorure γ, *Im*, *Cr* 34.
Alcool butylique secondaire-eau, *Im*, *Cr* 24, 32, 66.
Alcool cétylique-picolinezincichlorure γ, *Im*, *Cr* 34.
Alcool éthylique-acétaldéhyde, 2 *C* 63.
Alcool éthylique-bromure de magnésium, 1 *C* 3.
Alcool éthylique-bromure mercurique, 67.
Alcool éthylique-chlorure de calcium, 1 *C* 16.
Alcool éthylique-chlorure mercurique, 67.
Alcool éthylique-iodure de magnésium, 1 *C* 4.
Alcool éthylique-iodure de potassium, 68.
Alcool éthylique-iodure de sodium, 68.
Alcool éthylique-naphtaline, 67.
Alcool éthylique-picolinezincichlorure γ, *Im*, *Cr* 34.
Alcool éthylique-urée, 67.
Alcool isoamylique-bromure de magnésium, 1 *C* 3.
Alcool isoamylique-eau, *Im* 24.
Alcool isoamylique-picolinezincichlorure γ, *Im*, *Cr* 34.
Alcool isoamylique-urée, 67.
Alcool isobutylique-bromure de magnésium, 1 *C* 3.
Alcool isobutylique-bromure mercurique, 67.
Alcool isobutylique-chlorure mercurique, 67.

Digitized by Google

Alcool isobutylique-eau, *Im*, *Cr* 24.
Alcool isobutylique-picolinezincichlorure γ, *Im*, *Cr* 34.
Alcool isobutylique-urée, 67.
Alcool isopropylique-bromure de magnésium, 1 *C* 6.
Alcool isopropylique-iodure de magnésium, 1 *C* 6.
Alcool isopropylique-urée, 67.
Alcool méthylique-bromure de magnésium, 1 C 3.
Alcool méthylique-bromure mercurique, 67.
Alcool méthylique-chlorure de calcium, 3 *C* 16.
Alcool méthylique-chlorure mercurique, 67.
Alcool méthylique-hexane, *Im*, *Cr* 57.
Alcool méthylique-iodure de magnésium, 1 *C* 4.
Alcool méthylique-iodure de potassium, *Im*, *Cr* 30.
Alcool méthylique-naphtaline, 67.
Alcool méthylique-picolinezincichlorure γ, *Im*, *Cr* 34.
Alcool méthylique-sulfure de carbone, *Im*, *Cr* 57.
Alcool méthylique-urée, 67.
Alcool propylique-bromure de magnésium, 1 *C* 3.
Alcool propylique-bromure mercurique, 67.
Alcool propylique-chlorure mercurique, 67.
Alcool propylique-naphtaline, 67.
Alcool propylique-picolinezincichlorure γ, *Im*, *Cr* 34.
Alcool propylique-urée, 67.
Allylsénévol-soufre, *Im*, *Cr* 24.
Anhydride acétique-bromure de magnésium, 1 *C* 8.
Aniline-bromure d'aluminium, 4 *C* 39.
Aniline-bromure de magnésium, 3 *C* 10.
Aniline-bromure mercurique, 2 *C* 64.
Aniline-cyanure mercurique, 2 *C* 64.
Aniline-dinitrobenzène ortho, *n* 45.
Aniline-eau, *Im*, *Cr* 24.
Aniline-iodure de magnésium, 2 *C* 10.
Aniline-iodure mercurique, 2 *C* 64.
Aniline-soufre, *Im*, *Cr* 24.
Anthracène-benzène, 68.
Anthraquinone-benzène, 68.
Anthraquinone-chloroforme, 68.
Azobenzène-benzylaniline, *n* 38.
Azophénetol para-azoxyanisol, *n cristaux mixtes liquides*, 56.
Azoxyanisol para-azoxyphénetol para, *n cristaux mixtes liquides*, 56, 58.
Azoxyphénetol para-acide carbonique, 36a.
Azoxyphénetol para-acide méthoxycinnamique, *n cristaux mixtes liquides*, 56.
Azoxyphénetol para-azophénetol para, *n cristaux mixtes liquides*, 56.
Azoxyphénetol para-azoxyanisol para, *n cristaux mixtes liquides*, 56, 58.
Azoxyphénetol para-benzoate de cholestéryle, *n cristaux mixtes liquides*, 56.
Azoxyphénetol para-isobutyrate de cholestéryle, *n cristaux mixtes liquides*, 56.
Azoxyphénetol para-propionate de cholestéryle, *n cristaux mixtes liquides* 56.

B

Benzaldéhyde-acide nitrique, 1 *C* 72.
Benzaldéhyde-bromure de magnésium, 1 *C* 9.
Benzaldéhyde-iodure de magnésium, 1 *C* 9.
Benzène-anthracène, 68.
Benzène-anthraquinone, 68.
Benzène-bromure d'aluminium, *n* 20, 39.
Benzène-bromure d'éthylène, *n* 26.
Benzène-chlorure d'éthylène, *n* 26.
Benzène-dinitrobenzène ortho, *n* 43.
Benzène-dinitrobenzène para, *n* 43.
Benzène-dinitrotoluène 1.3.4, *n* 43.
Benzène-dinitrotoluène 1.2.6, *n* 43.
Benzène-dinitrotoluène 1.2.4, *n* 43.
Benzène-phénanthrènequinone, 68.
Benzène-résorcine, *Im*, *Cr* 57.
Benzène-soufre, *Im*, *Cr* 24.
Benzoate de cholestéryle-azoxyphénetol para, *n cristaux mixtes liquides*, 56.
Benzoate de méthyle-bromure d'aluminium, 1 *C* 39.
Benzonitrile-bromure d'aluminium, 3 *C* 39.

Digitized by Google

Benzophénone-bromure d'aluminium, 1 *C* 20.
Benzophénone-chlorure d'aluminium, 1 *C* 21.
Benzylaniline-azobenzène, *n* 38.
Bromaniline para-bromure d'aluminium 2 *C* 39.
Bromobenzène-bromure d'aluminium, *n* 39.
Bromonitrobenzène méta-bromure d'aluminium, 1 *C* 18.
Bromonitrobenzène méta-chlorure d'aluminium, 1 *C* 19.
Bromonitrobenzène ortho-bromure d'aluminium, 1 *C* 18.
Bromonitrobenzène ortho-chlorure d'aluminium, 1 *C* 19.
Bromonitrobenzène para-bromure d'aluminium, 1 *C* 18.
Bromonitrobenzène para-chlorure d'aluminium, 1 *C* 19.
Bromoiodobenzène para-dibromobenzène para, *I* 54.
Bromoiodobenzène para-diiodobenzène para, *I*, 54.
Bromure d'aluminium-aniline, 4 *C* 39.
Bromure d'aluminium-benzène, *n* 20, 39.
Bromure d'aluminium-benzoate de méthyle, 1 *C* 39.
Bromure d'aluminium-benzonitrile, 3 *C* 39.
Bromure d'aluminium-benzophénone, 1 *C* 21.
Bromure d'aluminium-bromaniline para, 2 *C* 39.
Bromure d'aluminium-bromobenzène, *n* 39.
Bromure d'aluminium-bromonitrobenzène méta, 1 *C* 18.
Bromure d'aluminium-bromonitrobenzène ortho, 1 *C* 18.
Bromure d'aluminium-bromonitrobenzène para, 1 *C* 18.
Bromure d'aluminium-bromure d'éthylène, *n* 22.
Bromure d'aluminium-bromure de méthylène, *n* 39.
Bromure d'aluminium-chloronitrobenzène méta, 1 *C* 18.
Bromure d'aluminium-chloronitrobenzène ortho, 1 *C* 18.
Bromure d'aluminium-chloronitrobenzène para, 1 *C* 18.
Bromure d'aluminium-chlorure de benzoyle, 1 *C* 23.
Bromure d'aluminium-dibromobenzène para, *n* 39.
Bromure d'aluminium-diméthylaniline, 1 *C* 39.
Bromure d'aluminium-diphénylamine, 1 *C* 39.
Bromure d'aluminium-méthylaniline, 1 *C* 39.
Bromure d'aluminium-naphtaline, *n* 39.
Bromure d'aluminium-nitrobenzène, 1 *C* 18, 39.
Bromure d'aluminium-nitrotoluène méta, 1 *C* 18.
Bromure d'aluminium-nitrotoluène ortho, 2 *C* 18.
Bromure d'aluminium-nitrotoluène para, 1 *C* 18.
Bromure d'aluminium-pyridine, 1 *C* 39.
Bromure d'aluminium-toluène, *n* 20, 39.
Bromure d'aluminium-xylène para, *n* 20, 39.
Bromure d'éthylène-benzène, *n* 26.
Bromure d'éthylène-bromure d'aluminium, *n* 20.
Bromure d'éthylène-éther éthylique, *n* 26.
Bromure d'éthylène-toluène, *n* 26.
Bromure de magnésium-acétamide, 2 *C* 8.
Bromure de magnésium-acétanilide, 1 *C* 8.
Bromure de magnésium-acétone, 1 *C* 9.
Bromure de magnésium-acétonitrile, 2 *C* 8.
Bromure de magnésium-acide acétique, 1 *C* 7.
Bromure de magnésium-acide formique, 1 *C* 7.
Bromure de magnésium-alcool éthylique, 1 *C* 3.
Bromure de magnésium-alcool isoamylique, 1 *C* 3.
Bromure de magnésium-alcool isobutylique, 1 *C* 3.
Bromure de magnésium-alcool isopropylique, 1 C 6.
Bromure de magnésium-alcool méthylique, 1 *C* 3.

Digitized by Google

Bromure de magnésium-alcool propylique, 1 *C* 3.
Bromure de magnésium-anhydride acétique. 1 *C* 8.
Bromure de magnésium-aniline, 3 *C* 10.
Bromure de magnésium-benzaldéhyde, 1 *C* 9.
Bromure de magnésium-éther éthylique, 2 *C*, *Im*, *Cr* 1, 2.
Bromure de magnésium-éthylal, 1 *C*, *Im* 9.
Bromure de magnésium-méthylal, 1 *C*, *Im* 9.
Bromure de magnésium-orthoformiate d'éthyle, 1 *C* 8.
Bromure de magnésium-phénylhydrazine, 1 *C* 10.
Bromure de magnésium-triméthylcarbinol, 1 *C* 6.
Bromure de magnésium-urée, 2 *C* 11.
Bromure de magnésium-uréthane, 2 *C* 11.
Bromure de méthylène-bromure d'aluminium, *n* 39.
Bromure de sodium-acétamide, 1 *C* 17.
Bromure mercurique-alcool éthylique, 67.
Bromure mercurique-alcool isobutylique, 67.
Bromure mercurique-alcool méthylique, 67.
Bromure mercurique-alcool propylique, 67.
Bromure mercurique-aniline, 2 *C* 64.
Bromure mercurique-quinoléine, 1 *C* 64.
Bromure mercurique-nitraniline para, *n* 51.
Bromure mercurique-nitrobenzène, *n* 51.
Bromure mercurique-nitronaphtaline α, *n* 51.
Bromure mercurique-nitrotoluène méta, *n* 51.
Bromure mercurique-nitrotoluène ortho, *n* 51.
Bromure mercurique-nitrotoluène para, 1 *C* 51.
Bromure mercurique-pyridine, 3 *C* 64.

C

Camphre-acide nitrique, 2 *C* 72.
Camphre-acide phosphorique, 1 *C* 72.
Camphre-phénol, 2 *C* 71.
Chlorbenzène-soufre, *Im*, *Cr* 24.
Chlorhydrate de dinitrophényle-2.4-naphtylamine α-naphtaline, *n* 29[a].
Chloroiodobenzène para-dichlorobenzène para, I 54.
Chloroiodobenzène para-diiodobenzène para, *point de transition, solutions solides*, 54.
Chloronitrobenzène méta-bromure d'aluminium, 1 *C* 18.
Chloronitrobenzène méta-chlorure d'aluminium, 1 *C* 19.
Chloronitrobenzène méta-naphtaline, *n* 45.
Chloronitrobenzène ortho-bromure d'aluminium, 1 *C* 18.
Chloronitrobenzène ortho-chlorure d'aluminium, 1 *C* 19.
Chloronitrobenzène para-bromure d'aluminium, 1 *C* 18.
Chloronitrobenzène para-chlorure d'aluminium, 1 *C* 19.
Chloronitrobenzène para-naphtaline, *n* 45.
Chloroforme-anthraquinone, 68.
Chlorure d'aluminium-benzophénone, 1 *C* 21.
Chlorure d'aluminium-bromonitrobenzène méta, 1 *C* 19.
Chlorure d'aluminium-bromonitrobenzène ortho, 1 C 19.
Chlorure d'aluminium-bromonitrobenzène para, 1 *C* 19.
Chlorure d'aluminium-chloronitrobenzène méta, 1 *C* 19.
Chlorure d'aluminium-chloronitrobenzène ortho, 1 *C* 19.
Chlorure d'aluminium-chloronitrobenzène para, 1 *C* 19.
Chlorure d'aluminium-chlorure de benzoyle, 1 *C* 23.
Chlorure d'aluminium-nitrobenzène, 2 *C* 19.
Chlorure d'aluminium-nitrotoluène méta, 2 *C* 19.
Chlorure d'aluminium-nitrotoluène ortho, 2 *C* 19.
Chlorure d'aluminium-nitrotoluène para, 1 *C* 19.
Chlorure d'argent-pyridine, 3 *C* 41.
Chlorure de benzoyle-bromure d'aluminium, 1 *C* 23.

Digitized by Google

Chlorure de benzoyle-chlorure d'aluminium, 1 *C* 23.
Chlorure de calcium-acétamide, 3 *C* 17.
Chlorure de calcium-acide acétique, 1 *C* 16.
Chlorure de calcium-alcool éthylique, 1 *C* 16.
Chlorure de calcium-alcool méthylique, 3 *C* 16.
Chlorure d'éthylène-benzène, *n* 26.
Chlorure mercurique-alcool éthylique, 67.
Chlorure mercurique-alcool isobutylique, 67.
Chlorure mercurique-alcool méthylique, 67.
Chlorure mercurique-alcool propylique, 67.
Chlorure mercurique-nitroanisol para, 1 *C* 50, 51.
Chlorure mercurique-nitrobenzène, 1 *C* 51.
Chlorure mercurique-nitronaphtaline α, 1 *C* 50, 51.
Chlorure mercurique-nitrotoluène méta, *n* 51.
Chlorure mercurique-nitrotoluène ortho, 1 *C* 51.
Chlorure mercurique-nitrotoluène para, 1 *C* 50, 51.
Chlorure mercurique-pyridine, 3 *C* 28, 64.
Chlorure mercurique-uréthane, 1 *C* 50.
Collidine β-eau, *Im*, *Cr* 57.
Crésol méta-urée, 1 *C* 43.
Crésol ortho-urée, 1 *C* 43.
Crésol para-urée, 1 *C* 43.
Cyanure mercurique-aniline, 2 *C* 64.
Cyanure mercurique-pyridine, 5 *C* 64.
Cyanure mercurique-quinoléine, 2 *C* 64.
Cyclohexane-pipéridine, *n* 52.
Cyclohexanol-phénol, 1 *C* 53.
Cyclohexanone-phénol, 1 *C* 59.

D

Dibromobenzène para-bromoiodobenzène para, *I* 54.
Dibromobenzène para-bromure d'aluminium, *n* 39.
Dibromobenzène para-dichlorobenzène para, *I* 46, 47.
Dibromobenzène para-diiodobenzène para, *n* 54.
Dichlorobenzène para-chloroiodobenzène para, *I* 54.
Dichlorobenzène para-dibromobenzène para, *I* 46, 47.
Dichlorobenzène para-diiodobenzène para, *n* 54.
Diéthylamine-eau, *Im*, *Cr* 24, 36, 49.
Diéthylcétone-eau, *Im* 57.
Diiodobenzène para-bromoiodobenzène para. *I* 54.
Diodobenzène para-chloroiodobenzène para, *point de transition*, *solutions solides*, 54.
Diiodobenzène para-dibromobenzène para, *n* 54.
Diiodobenzène para-dichlorobenzène para, *n* 54.
Diméthylaniline-bromure d'aluminium, 1 *C* 39.
Diméthylurée asym.-phénol, 1 *C* 43.
Diméthylurée symm.-phénol, 1 *C* 43.
Dinitrobenzène méta-naphtaline, 1 *C* 43.
Dinitrobenzène méta-naphtylamine β, 1 *C* 29ᵃ.
Dinitrobenzène méta-phénanthrène, *n* 43.
Dinitrobenzène ortho-aniline, *n* 45.
Dinitrobenzène ortho-benzène, *n* 43.
Dinitrobenzène ortho-naphtaline, *n* 45.
Dinitrobenzène ortho-phénanthrène, *n* 43.
Dinitrobenzène para-benzène, *n* 43.
Dinitrochlorobenzène 2.4-naphtylamine α, 1 *C* 29ᵃ.
Dinitrochlorobenzène 2.4-naphtylamine β, 1 *C* 29ᵃ.
Dinitrophénol 2.4-phénanthrène, *n* 44.
Dinitrophényl 2.4-naphtylamine β-naphtaline, *n* 29ᵃ.
Dinitrotoluène 1.2.6-benzène, *n* 43.
Dinitrotoluène 1.2.6-phénanthrène, *n* 43.
Dinitrotoluène 1.3.4-benzène, *n* 43.
Dinitrotoluène 1.3.4-phénanthrène, *n* 43.
Dinitrotoluène 1.2.4-benzène, *n* 43.
Dinitrotoluène 1.2.4-naphtylamine α, 1 *C* 29ᵃ.
Diphénylamine-acide carbonique, *Im* 29.

Digitized by Google

Diphénylamine-bromure d'aluminium, 1 *C* 39.
Dipyridyle ·γγ-trinitrobenzène symm., 1 *C* 65.

E

Eau-acétylacétone, *Im*, *Cr* 57.
Eau-acide acétique, *n* 33, 43.
Eau-acide acétylsalicylique, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide amidobenzoïque méta, *n* 35.
Eau-acide amidobenzoïque ortho, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide amidobenzoïque para, *n* 35.
Eau-acide benzoïque, *Im*, *Cr* 24.
Eau-acide bromobenzoïque para, *n* 35.
Eau-acide butyrique, *n*, *I*? 33; *Im*, *Cr*? 66.
Eau-acide chlorobenzoïque méta, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide chlorobenzoïque ortho, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide chlorobenzoïque para, *n* 35.
Eau-acide dinitrobenzoïque 1.3.5, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide formique, *n* 33, 43.
Eau-acide iodobenzoïque para, *n* 35.
Eau-acide isobutyrique, *Im*, *Cr* 33, 57, 61.
Eau-acide méthoxybenzoïque para, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide oxybenzoïque méta, *Im*, *Cr* 24, 35.
Eau-acide oxybenzoïque ortho, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide oxybenzoïque para, *n* 35.
Eau-acide nitrobenzoïque méta, *Im*, *Cr* 24, 35.
Eau-acide nitrobenzoïque ortho, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide nitrobenzoïque para, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide phtalique ortho, *n* 35.
Eau-acide propionique, *n* 33.
Eau-acide salicylique, *Im*, *Cr* 24, 35.
Eau-acide toluique méta, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide toluique ortho, *Im*, *Cr* 35.
Eau-acide toluique para, *Im*, *Cr* 35.
Eau-alcool butylique secon., *Im*, *Cr* 24, 32, 66.
Eau-alcool isoamylique, *Im*, 24.
Eau-alcool isobutylique, *Im*, *Cr* 24.
Eau-aniline, *Im*, *Cr* 24.
Eau-collidine β, *Im*, *Cr* 57.
Eau-diéthylamine, *Im*, *Cr* 24, 36, 49.
Eau-diéthylcétone, *Im*, *Cr* 57.
Eau-éther éthylique, *Im* 42.
Eau-éthylamine, 36.
Eau-furfurol, *Im*, *Cr* 57.
Eau-lutidine 2.6, *Im*, *Cr* 34.
Eau-méthyléthylcétone, *Im*, *Cr* 57.
Eau-méthylpipéridine 4, *Im*, *Cr* 34.
Eau-méthylpipéridine 3, *Im*, *Cr* 34.
Eau-nicotine, *Im*, *Cr* 37.
Eau-nitrile succinique, *Im*, *Cr* 60.
Eau-nitrophénol para, *Im*, *Cr* 66.
Eau- nitrosopipéridine, *Im*, *Cr* 34.
Eau-phénol, *Im*, *Cr* 24, 57, 66.
Eau-phénolate de phénylammonium, *Im*, *Cr* 24.
Eau-phénylhydrazine, 1 *C*, *Im*, *Cr* 27.
Eau-picoline α, *Im*, *Cr* 34.
Eau-picoline β, *Im*, *Cr* 34.
Eau-picoline γ, *Im*, *Cr* 34.
Eau-picolinezincichlorure γ, *Im*, *Cr* 34.
Eau-pipéridine, *Im*, *Cr* 34.
Eau-propionitrile, *Im*, *Cr* 57.
Eau-pyridine, 1 *C* 25; *Im*, *Cr* 34.
Eau-triéthylamine, *Im*, *Cr* 24, 36, 57.
Ether éthylique-bromure d'éthylène, *n* 26.
Ether éthylique-bromure de magnésium, 2 *C*, *Im*, *Cr* 1, 2.
Ether éthylique-eau, *Im* 42.
Ether éthylique-iodure de magnésium, 1 *C*, *Im*, *Cr* 1.
Ethylal-bromure de magnésium, 1 *C*, *Im* 9.
Ethylamine-eau, 36.

F

Formiate d'éthyle-iodure de magnésium, 1 *C*, 8.
Furfurol-eau, *Im*, *Cr* 57.

G

Gaïacol-acide picrique, 1 *C* 55.

H

Hexane-alcool méthylique, *Im*, *Cr* 57.
Hexane-nitrobenzène, *Im*, *Cr* 66.
Hydroquinone-acétone, 1 *C* 59.
Hydroquinone-acide picrique, *n* ? 55.

Digitized by Google

Hydroquinone-naphtylamine α, 1 *C* 55.
Hydroquinone-toluidine para, 1 *C* 55.

I

Iodure de magnésium-acétamide, 1 *C* 8.
Iodure de magnésium-acétate d'éthyle, 1 *C* 8.
Iodure de magnésium-acétate d'isoamyle, 1 *C* 8.
Iodure de magnésium-acétate d'isobutyle, 1 *C* 8.
Iodure de magnésium-acétate de méthyle, 1 *C*, *Im* 8.
Iodure de magnésium-acétate de propyle, 1 *C* 8.
Iodure de magnésium-acide acétique, 1 *C* 7.
Iodure de magnésium acétone, 1 *C* 9.
Iodure de magnésium-acétonitrile, 1 *C* 8.
Iodure de magnésium-alcool éthylique, 1 *C* 4.
Iodure de magnésium-alcool isopropylique 1 *C* 6.
Iodure de magnésium-alcool méthylique, 1 *C* 4.
Iodure de magnésium-aniline, 2 *C* 10.
Iodure de magnésium-benzaldéhyde, 1 *C* 9.
Iodure de magnésium-éther éthylique, 1 *C*, *Im*, *Cr* 1.
Iodure de magnésium-formiate d'éthyle, 1 *C* 8.
Iodure de magnésium-uréthane, 1 *C* 11.
Iodure mercurique-aniline, 2 *C* 64.
Iodure mercurique-pyridine, 3 *C* 64.
Iodure mercurique-quinoléine, 2 *C* 64.
Iodure de potassium-acétamide, *n* 17.
Iodure de potassium-alcool éthylique, 68.
Iodure de potassium-alcool méthylique, *Im*, *Cr* 30.
Iodure de sodium-acétamide, 1 *C* 17.
Iodure de sodium-alcool éthylique, 68.
Isobutyrate de cholestéryle-azoxyphénetol para, *n*, *cristaux mixtes liquides* 56.

L

Lutidine 2.6-eau, *Im*, *Cr* 34.

M

Méthylal-bromure de magnésium, 1 *C*, *Im* 9.
Méthylaniline-bromure d'aluminium, 1 *C* 39.
Méthyléthylcétone-eau, *Im*, *Cr* 57.
Méthylhexylcarbinol - picolinezincichlorure γ, *Im*, *Cr* 34.
Méthylpipéridine 4-eau, *Im*, *Cr* 34.
Méthylpipéridine 3-eau, *Im*, *Cr* 34.
Méthylurée-phénol, 1 *C* 43.

N

Naphtaline-acide acétique, 67.
Naphtaline-acide butyrique, 67.
Naphtaline-acide propionique, 67
Naphtaline-alcool éthylique, 67.
Naphtaline-alcool méthylique, 67.
Naphtaline-alcool propylique, 67.
Naphtaline-bromure d'aluminium, *n* 39.
Naphtaline-chlorhydrate de dinitrophényl-2.4-naphtylamine α, *n* 29[a].
Naphtaline-chloronitrobenzène méta, *n* 45.
Naphtaline-chloronitrobenzène ortho, *n* 45.
Naphtaline-dinitrobenzène méta, 1 *C* 43.
Naphtaline-dinitrobenzène ortho, *n* 45.
Naphtaline-dinitrophényl-2.4-naphtylamine β, *n* 29[a].
Naphtylamine α-pyrocatéchine, 1 *C* 55.
Naphtylamine α-dinitrochlorobenzène 2.4, 1 *C* 29[a].
Naphtylamine α-dinitrotoluène 2.4, 1 *C* 29[a].
Naphtylamine α-résorcine, 1 *C* 55.
Naphtylamine α-hydroquinone, 1 *C* 55.
Naphtylamine β-dinitrobenzène méta, 1 *C* 29[a].
Naphtylamine β-dinitrochlorobenzène 2.4, 1 *C* 29[a].
Nicotine-eau, *Im*, *Cr* 37.
Nitraniline méta-nitraniline ortho, *n* 43, 69.
Nitraniline méta-nitraniline para, *n* 43, 69.
Nitraniline méta-trinitrobenzène symm. 1 *C* 65.
Nitraniline ortho-nitraniline méta, *n* 43, 69.
Nitraniline ortho-nitraniline para, *n* 43, 69.
Nitraniline para-nitraniline méta, *n* 43, 69.

Digitized by Google

Nitraniline para-nitraniline ortho, *n* 43, 69.
Nitraniline para-trinitrobenzène symm. *n* 65.
Nitranisol para-bromure mercurique, *n* 51.
Nitranisol para-chlorure mercurique, 1 *C* 50, 51.
Nitranisol para-uréthane, *n* 50.
Nitrate d'argent-pyridine, 3 *C* 40.
Nitrile succinique-eau, *Im*, *Cr* 60.
Nitrobenzène-bromure d'aluminium, 1 *C* 18.
Nitrobenzène-bromure mercurique, *n* 51.
Nitrobenzène-chlorure d'aluminium, 2 *C* 19.
Nitrobenzène-chlorure mercurique, 1 *C* 51.
Nitrobenzène-hexane, *Im*, *Cr* 66.
Nitrobenzènediazoéthylaminométanitrobenzène para-nitrobenzènediazoéthylaminoparanitrobenzène méta, *I* 62.
Nitrobenzènediazoéthylaminoparanitrobenzène méta-nitrobenzènediazoéthylaminométanitrobenzène para, *I* 62.
Nitronaphtaline α-bromure mercurique, *n* 51.
Nitronaphtaline α-chlorure mercurique, 1 *C* 50, 51.
Nitronaphtaline α-uréthane, *n* 50.
Nitrophénol para-eau, *Im*, *Cr* 66.
Nitrosopipéridine-eau, *Im*, *Cr* 34.
Nitrotoluène méta-bromure d'aluminium, 1 *C* 18.
Nitrotoluène méta-chlorure d'aluminium, 2 *C* 19.
Nitrotoluène méta-bromure mercurique, *n* 51.
Nitrotoluène méta-chlorure mercurique, *n* 51.
Nitrotoluène ortho-bromure d'aluminium, 2 *C* 18.
Nitrotoluène ortho-chlorure d'aluminium, 2 *C* 19.
Nitrotoluène ortho-bromure mercurique, *n* 51.
Nitrotoluène ortho-chlorure mercurique, 1 *C* 51.
Nitrotoluène para-bromure d'aluminium, 1 *C* 18.
Nitrotoluène para-chlorure d'aluminium, 1 *C* 19.
Nitrotoluène para-bromure mercurique, *n* 51.
Nitrotoluène para-chlorure mercurique, 1 *C* 50, 51.
Nitrotoluène para-uréthane, *n* 50.

O

Orthoformiate d'éthyle-bromure de magnésium, 1 *C* 8.

P

Phénanthrène-dinitrobenzène méta, *n* 43.
Phénanthrène-dinitrobenzène ortho, *n* 43.
Phénanthrène-dinitrophénol 2.4, *n* 44.
Phénanthrène-dinitrotoluène 1.2.6, *n* 43.
Phénanthrène-dinitrotoluène 1.3.4, *n* 43.
Phénanthrènequinone-acétate d'éthyle, 68.
Phénanthrènequinone-benzène, 68.
Phénol-acétone, 1 *C* 59.
Phénol-camphre, 2 *C* 71.
Phénol-cyclohexanol, 1 *C* 53.
Phénol-cyclohexanone, 1 *C* 59.
Phénol-diméthylurée asym., 1 *C* 43.
Phénol-diméthylurée symm., 1 *C* 43.
Phénol-eau, *Im*, *Cr* 24, 57, 66.
Phénol-méthylurée, 1 *C* 43.
Phénol-phénylhydrazine, 1 *C* 31.
Phénolate de phénylammonium-eau, *Im*, *Cr* 24.
Phénylhydrazine-bromure de magnésium, 1 *C* 10.
Phénylhydrazine-eau, 1 *C*, *Im*, *Cr* 27.
Phénylhydrazine-phénol, 1 *C* 31.
Picoline α-eau, *Im*, *Cr* 34.
Picoline β-eau, *Im*, *Cr* 34.
Picoline γ-eau, *Im*, *Cr* 34.
Picolinezincichlorure γ-alcool benzylique, *Im*, *Cr* 34.
Picolinezincichlorure γ-alcool cétylique, *Im*, *Cr* 34.
Picolinezincichlorure γ-alcool éthylique, *Im*, *Cr* 34.
Picolinezincichlorure γ-alcool isoamylique, *Im*, *Cr* 34.
Picolinezincichlorure γ-alcool isobutylique, *Im*, *Cr* 34.
Picolinezincichlorure γ-alcool méthylique, *Im*, *Cr* 34.

Digitized by Google

Picolinezincichlorure γ-alcool propylique, *Im*, *Cr* 34.
Picolinezincichlorure γ-eau, *Im*, *Cr* 34.
Picolinezincichlorure γ-méthylhexylcarbinol, *Im*, *Cr* 34.
Pipécoline *d*-pipécoline *l*, *A* 1 *C* 48.
Pipécoline *l*-pipécoline *d*, *A* 1 *C* 48.
Pipéridine-cyclohexane, *n* 52.
Pipéridine-eau, *Im*, *Cr* 34.
Propionate de cholestéryle-azoxyphénétol para, *n*, *cristaux mixtes liquides* 56.
Propionitrile-eau, *Im*, *Cr* 57.
Pyridine-bromure d'aluminium, 1 *C* 39.
Pyridine-bromure mercurique, 3 *C* 64.
Pyridine-chlorure d'argent, 2 *C* 41.
Pyridine-chlorure mercurique, 3 *C* 28, 64.
Pyridine-cyanure mercurique, 5 *C* 64.
Pyridine-eau, 1 *C* 25; *Im*, *Cr* 34.
Pyridine-iodure mercurique, 3 *C* 64.
Pyridine-nitrate d'argent, 3 *C* 40.
Pyridine-rhodanate de potassium, *Im* 70.
Pyrocatéchine-acétone, 1 *C* 59.
Pyrocatéchine-acide picrique, 1 *C* 55.
Pyrocatéchine-naphtylamine α, 1 *C* 55.
Pyrocatéchine-toluidine para, 2 *C* 55.
Pyrogallol-acétone, 1 *C* 59.

Q

Quinoléine-bromure mercurique, 1 *C* 64.
Quinoléine-cyanure mercurique, 2 *C* 64.
Quinoléine-iodure mercurique, 2 *C* 64.

R

Résorcine-acétone, 1 *C* 59.
Résorcine-acide picrique, 1 *C* 55.
Résorcine-benzène, *Im*, *Cr* 57.
Résorcine-naphtylamine α, 1 *C* 55.
Résorcine-toluidine para, 2 *C* 55.
Rhodanate de potassium-pyridine, *Im* 70.

S

Soufre-allylsénévol, *Im*, *Cr* 24.
Soufre-aniline, *Im*, *Cr* 24.
Soufre-benzène, *Im*, *Cr* 24.
Soufre-chlorobenzène, *Im*, *Cr* 24.
Soufre-toluène, *Im*, *Cr* 24.
Sulfure de carbone-alcool méthylique, *Im*, *Cr* 57.

T

Toluène-bromure d'aluminium, *n* 20, 39.
Toluène-bromure d'éthylène, *n* 26.
Toluène-soufre, *Im*, *Cr* 24.
Toluidine para-pyrocatéchine, 2 *C* 55.
Toluidine para-hydroquinone, 1 *C* 55.
Toluidine para-résorcine, 2 *C* 55.
Tribromophénol symm.-trichlorophénol symm., *n* 47.
Trichlorophénol symm.-tribromophénol symm., *n* 47.
Triéthylamine-eau, *Im*, *Cr* 24, 36, 57.
Triméthylcarbinol-bromure de magnésium, 1 *C* 6.
Trinitrobenzène symm.-dipyridyle γγ, 1 *C* 65.
Trinitrobenzène symm.-nitraniline méta, 1 *C* 65.
Trinitrobenzène symm.-nitraniline para, *n* 65.

U

Urée-alcool éthylique, 67.
Urée-alcool isoamylique, 67.
Urée-alcool isobutylique, 67.
Urée-alcool isopropylique, 67.
Urée-alcool méthylique, 67.
Urée-alcool propylique, 67.
Urée-bromure de magnésium, 2 *C* 11.
Urée-crésol méta, 1 *C* 43.
Urée-crésol ortho, 1 *C* 43.
Urée-crésol para, 1 *C* 43.
Uréthane-bromure de magnésium, 2 *C* 11.
Uréthane-chlorure mercurique, 1 *C* 50.
Uréthane-iodure de magnésium, 1 *C* 11.
Uréthane-nitranisol para, *n* 50.
Uréthane-nitronaphtaline α, *n* 50.
Uréthane-nitrotoluène para, *n* 50.

X

Xylène para-bromure d'aluminium, *n* 20, 39.

Digitized by Google

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée a Paris en 1908)

Secrétariat : 98, rue du Cherche-Midi, Paris VIme.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

Séance du 22 mars 1911

Présidence de M. P. Langevin, président.

1° Présentations :

MM. D. Berthelot, professeur à l'Ecole de Pharmacie, présenté par MM. P. Langevin et C. Marie.

D. R. W. Whytlaw Gray, Ph. D. Assistant Professor of Chemistry at University College, Londres, présenté par MM. N. T. M. Wilsmore et C. Marie.

Alfred W. Porter, F. R. S., Assistant Professor of Physics at University College, Londres, présenté par MM. N. T. M. Wilsmore et C. Marie

2° Communication : M. Joliboe : *Sur les transformations allotropiques du phosphore.*

L'auteur montre que par l'action de la chaleur sur le phosphore rouge ordinaire pulvérisé, on peut obtenir une variété de densité 2,37 préparée entre 400 et 450°. L'action d'une trace d'iode sur le phosphore rouge ordinaire donne naissance dès 250° à la même variété dense. Donc entre 250° et 450°, la densité constante d'équilibre est 2,37. L'auteur a donné le nom de phosphore pyromorphique à cette variété dense.

La tension de vapeur des différentes variétés a une grosse importance, car c'est elle qui permet de fixer le domaine de stabilité de chaque espèce. L'auteur décrit une nouvelle méthode pour la mesure des tensions de vapeurs qu'il applique au phosphore liquide, au phosphore rouge ordinaire, au phosphore pyromorphique. Il déduit de l'extrapolation de ces courbes que le phosphore fondu à 610°, sous forme d'un liquide incolore, est identique au phosphore liquide résultant de la fusion du phosphore blanc. Il signale en outre l'existence d'un nouveau point triple du phosphore qui correspond à l'équilibre entre le phosphore pyromorphique et le phosphore rouge ordinaire.

Si l'on fait l'analyse thermique du phosphore au moyen du galvanomètre double à enregistrement photographique, on obtient par échauffement du phosphore

Digitized by Google

pyromorphique, deux crochets dans la courbe qui représente la différence entre la température du four et celle du phosphore, en fonction de la température. L'un de ces crochets, situé à 450°, correspond au 1er point triple (équilibre entre le phosphore rouge et le phosphore pyromorphique), l'autre correspond à la fusion du phosphore rouge ordinaire (équilibre entre le phosphore liquide et le phosphore rouge).

En résumé, le domaine de stabilité de chaque variété est :

Phosphore pyromorphique, au-dessous de 450°.
Phosphore rouge, entre 450° et 610°.
Phosphore liquide, au-dessus de 610°.

Ce n'est qu'en vertu de très fortes résistances passives que l'on conserve les variétés différentes dans des régions de températures autres que les régions de stabilité respective. Ainsi, à la température ordinaire, le phosphore rouge est hors d'équilibre, mais peut subsister indéfiniment.

SÉANCE DU 25 AVRIL 1911

PRÉSIDENCE DE M. H. MOUTON, VICE-PRÉSIDENT.

1° Présentations :

M. Pierre ARMINGEAT, présenté par MM. G. Darzens et C. Marie.

Mlle KLEIN, professeur au Lycée de jeunes filles de Bordeaux, présentée par Mlle Feytis et M. C. Marie.

M. R. CAMBIER, docteur en médecine, Chef de service du Laboratoire d'hygiène de la Ville de Paris, présenté par MM. A. Brochet et G. Darzens.

M. R. DONGIER, Docteur ès-sciences, Météorologiste titulaire au Bureau central météorologique, présenté par MM. H. Mouton et C. Marie.

2° Communications :

M. A. LABORDE, au nom de MM. C. Chéneveau et A. Laborde, présente un appareil destiné aux dosages de sels de radium purs ou presque purs.

Cet appareil utilise pour la mesure le rayonnement γ du radium après qu'il a traversé une lame de plomb de 7 ou 8 millimètres d'épaisseur. Dans ces conditions, le rayonnement γ utilisé à la sortie du plomb peut être considéré comme sensiblement homogène.

De nombreux appareils ont déjà été établis d'après ce principe; mais, dans le modèle présenté à la Société, l'écran de plomb est constitué par une sphère de 8 millimètres d'épaisseur. Le radium étudié est disposé à l'intérieur de cette sphère absorbante et le rayonnement γ vient, au sortir de cette sphère, ioniser l'air compris entre la sphère de plomb et la cage de l'instrument constituée par une sphère métallique.

La sphère de plomb est isolée à l'ambroïde et se trouve reliée à un électroscope du type Curie.

Grâce à ce dispositif, la valeur du courant d'ionisation est sensiblement indépendante de la position de l'échantillon de radium à l'intérieur de l'appareil.

Les dimensions de l'instrument sont aussi considérablement moins encombrantes que celles d'un condensateur semblable à large plateau.

M. M. MOULIN présente à la Société le modèle de laboratoire de sa pompe à mercure. Ce modèle est en verre et peut être employé dans les laboratoires de

Digitized by Google

chimie sans crainte d'oxydation. Il permet d'atteindre rapidement le millième de millimètre. Pour sa description, voir *Journal de Physique*, janvier 1911.

M. Ed. Urbain présente en son nom et en celui de MM. Scal et Feige une lampe essentiellement constituée par une cathode de mercure et une anode de tungstène pur; la lumière émise est blanche par suite de l'incandescence du bâtonnet de tungstène. La consommation est très réduite; l'allumage s'obtient par une étincelle de self induction. Certaines particularités dont l'étude se poursuit seront développées dans une communication ultérieure.

3° **Elections** : Après dépouillement du scrutin, MM. Barre, Oswald, Rost, Mlle Gruszecka, MM. Briner, Bruylants, Cardoso, Durand, Borel, Fouard, Rouché, D. Berthelot, R.-W. Whytlaw Gray, A.-V. Porter sont déclarés membres de la Société.

SÉANCE DU 4 MAI 1911

Présidence de M. P. Langevin, président.

1° **Présentations** :

M. Wladimir Kistiakowsky, Professeur à l'Institut polytechnique de Saint-Pétersbourg, présenté par MM. A. Brochet et C. Marie.

M. Jean Séjourné, présenté par MM. C. Darzens et C. Marie.

M. Henri Fohanno, présenté par MM. Darzens et C. Marie.

2° **Communications** :

M. Colson remarque que l'hypothèse de van't Hoff sur la constitution des corps dissous est en désaccord avec la nécessité, démontrée par Cahours, de déterminer la valeur de la molécule chimique à une température éloignée du point d'ébullition. Les exceptions à cette hypothèse et à ses conséquences n'ont donc pas lieu de surprendre.

Après avoir rappelé le cas des sulfates métalliques qu'il avait signalé dès 1904, M. Colson établit que la cryoscopie indique toujours le nombre relatif des particules dissoutes, dès que celles-ci sont mises en évidence par des mesures précises ou par des règles indiscutables. Ainsi il montre que, cryoscopiquement, les sesquioxydes basiques associent 3 mol. SO^4H^2, conformément à la règle de Berzelius, et que les dédoublements et les hydrolyses mesurés par la méthode de M. Recoura concordent également avec les déterminations de la cryoscopie.

Au contraire, dans le cas des sulfates chromiques principalement, il n'existe aucune relation entre l'abaissement cryoscopique et l'ionisation, que celle-ci résulte de données chimiques ou de mesures électriques.

M. Colson pense que l'hypothèse des ions est issue d'un choix défectueux de l'unité de comparaison. L'acide acétique, par exemple, n'est pas à l'état moléculaire à la température ordinaire sous des pressions voisines de 760 mm. Les expériences de Raoult, celles de Ramsay ayant établi ce fait, on ne peut plus dire que la molécule HCl est dissociée en solution. La mobilité électrique attribuée à l'ionisation apparaîtrait plutôt comme le résultat d'un dédoublement de la particule dissoute, non conductrice, en molécules simples, par dépolymérisation ou par électrolyse. De fait, le sulfate vert non ionisé $(SO^4)^3Cr^2$ fournit des solutions plus conductrices que le sulfate violet ordinaire; mais la particule dissoute de ce dernier est beaucoup plus lourde que la particule du sel vert, d'après les mesures faites par M. Colson au dilatomètre.

3° **Exposé** : M. P. Langevin : *Sur le para-magnétisme.*

Digitized by Google

SÉANCE DU 24 MAI 1911

PRÉSIDENCE DE M. P. LANGEVIN, Président.

Le procès-verbal du 4 mars est adopté à l'unanimité. M. G. URBAIN, à propos de la communication de M. A. Colson, demande à présenter quelques observations dans la séance du 14 juin.

Correspondance. — Le Secrétaire général fait connaître aux membres de la Société l'invitation reçue de la Bunsen Gesellschaft pour sa réunion de Kiel.

1° Présentations :

M. Eugène-Louis DUPUY, Licencié ès sciences, présenté par MM. Dubrisay et Jolibois.

M. TOURNEUX, Préparateur à la Faculté des sciences de Poitiers, présenté par Mlle Feytis et M. J. Perrin.

Mlle PONT, Professeur au Lycée de jeunes filles de Dijon, présentée par Mlle Feytis et M. G. Urbain.

2° Communications :

Victor HENRI : *Action de la température sur la vitesse de réaction diastasique.*

La comparaison des vitesses de réaction produites par les diastases et celles produites par les acides montre que la température influe bien plus fortement dans le cas des réactions catalytiques produites par les acides que dans celles des diastases.

Voici les vitesses d'inversion du saccharose observées :

Température.	Invertine.	HCl
1°	1	1
16°,6	2,4	37
25°,8	3,5	83
31°,1	4,2	143
40°,8	4,8	—
49°	5,2	761

3° Exposé :

M. JOLIBOIS : *Sur les méthodes chimiques d'isolement des composés définis dans les alliages.*

SÉANCE DU 14 JUIN 1911

PRÉSIDENCE DE M. P. LANGEVIN, PRÉSIDENT.

Le procès-verbal du 24 mai est adopté à l'unanimité.

Le Secrétaire général fait connaître la décision du Conseil de déplacer la dernière séance de juin, pour permettre à nos collègues de Genève d'y assister.

La séance du mercredi 28 juin est reportée au samedi 1er juillet.

Digitized by Google

1° Présentations :

M. E. Tassilly, Professeur agrégé à l'Ecole de Pharmacie, présenté par MM. A. Brochet et C. Marie.

M. L. Joly, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, présenté par MM. Abraham et C. Marie.

M. de la Morinière, présenté par MM. Oswald et Jolibois.

M. P. Bary, présenté par MM. Debierne et C. Marie.

M. Dejust, présenté par MM. Laborde et C. Marie.

2° Communications :

a) MM. de Broglie et Brizard : *Phosphorescence et ionisation du gaz ambiant par le sulfate de quinine.*

M. Brizard fait, au nom de M. de Broglie et au sien, une communication sur certains effets d'ionisation des gaz, observés en présence de corps non radioactifs tels que le sulfate de quinine.

Le sulfate basique de quinine $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^3$, So^4H^2, $8H^2O$ chauffé au-dessus de 100° perd de l'eau et peut en reprendre par refroidissement dans l'air humide. Pendant qu'il est le siège de ces modifications d'ordre chimique, il donne lieu aussi à deux phénomènes physiques intéressants : *conductibilité du gaz ambiant* et *phosphorescence.*

Cette propriété, étudiée précédemment par M. G. Le Bon, Miss Gates, Kalähne, a été l'objet de recherches nouvelles de la part de MM. de Broglie et Brizard. Ces auteurs, après avoir confirmé que la conductibilité de l'air en présence du sulfate de quinine en voie d'hydratation ou de déshydratation est bien due à des ions des deux signes, ont établi en outre les caractères suivants :

1° Les ions produits sont du type petits ions, à mobilité de 1 cm. par seconde dans un champ de 1 volt par cm.

2° Ils sont répartis en très grand nombre dans une couche extrêmement mince à la surface du sel.

3° La conductibilité croît très notablement lorsqu'on diminue la pression, surtout lorsqu'on arrive aux pressions de l'ordre du cm. de mercure. Il s'agit là d'un effet direct du vide sur la production des ions, et non pas seulement d'un effet sur la vitesse d'hydratation.

4° On observe le phénomène de la saturation lorsqu'on place la substance en dehors du champ électrique, à l'encontre de ce qui se passe quand le sel est dans le champ même.

Une communication sera faite par MM. de Broglie et Brizard à une séance ultérieure, pour faire connaître les résultats de leurs recherches sur les effets lumineux qui accompagnent l'ionisation, et pour exposer les causes auxquelles il est possible d'attribuer ces phénomènes.

b) M. G. Urbain : *Sur quelques objections faites récemment par M. A. Colson à la théorie des ions.*

M. A. Colson a fait, le 4 mai 1911, à la Société de Chimie physique, une communication intitulée : « Sur les fondements de la mécanique chimique », et qui n'est en réalité qu'une attaque contre la théorie des ions.

M. Urbain fait à ce sujet les remarques suivantes :

1° Les fondements de la mécanique chimique sont les principes de l'énergétique. La théorie des ions pourrait disparaître sans que les fondements de la mécanique chimique fussent atteints. Quant à la théorie des ions, elle diffère sensiblement du système que M. A. Colson nous présente sous ce nom.

2° En généralisant les lois des gaz et les appliquant aux dissolutions, Van't Hoff a donné *une définition* de la molécule dissoute qui ne saurait être confondue nécessairement avec les formules simples familièrement employées, faute de connaissances plus précises, par les chimistes.

3° La théorie des ions n'impose pas *à priori* la formule SO^4Zn au sulfate de zinc. Si les propriétés des solutions de ce sulfate sont en désaccord avec cette for-

Digitized by Google

mule, on peut s'appuyer sur la théorie des ions pour la changer, non pour l'adopter.

La théorie reflète seulement les faits et ne se réduit pas à admettre l'existence des ions simples, reconnue dès le début.

4° Il existe une relation entre les abaissements cryoscopiques anormaux des électrolytes et leur conductibilité. Cette loi, due à Arrhenius, est *expérimentale*. La théorie des ions ne fait que l'illustrer.

M. A. Colson ne tient pas compte de ce fait, universellement reconnu, que le coefficient angulaire de la tangente, à l'origine des courbes cryoscopiques des électrolytes, est la moitié, le tiers ou le quart du coefficient angulaire des courbes des non-électrolytes non polymérisés en solution.

5° L'acide sulfurique qui n'échappe pas à cette loi serait donc aussi mal choisi que possible comme terme de comparaison cryoscopique. M. Colson glisse donc dans les premiers de ses raisonnements une hypothèse inacceptable, et en conséquence ses conclusions sont sans valeur.

6° Si on s'adressait à des solutions dont les abaissements seraient compris entre 2° et 4° comme le proposait Raoult, et si l'on menait par ces deux points une droite coupant l'axe des coefficients d'abaissement moléculaires en un point choisi comme coefficient d'abaissement moléculaire limite, il serait nécessaire d'admettre — en prenant SO^4H^2 comme terme de comparaison — que *toutes* les molécules des non-électrolytes sont polymérisées.

La conductibilité des substances salines apparaîtrait — ainsi que le propose M. Colson — comme une conséquence de leur absence de polymérisation.

On discerne mal ce que la chimie gagnerait en perdant ainsi de vue la définition de la molécule dissoute, mais on voit très bien tout ce que la physique pourrait y perdre.

7° M. A. Colson met en conflit les abaissements cryoscopiques des sulfates de chrome et leur conductibilité.

Cela prouve simplement qu'outre la dissociation électrolytique, il y d'autres phénomènes qui se manifestent. La loi d'Arrhenius cesse alors d'être applicable dans sa simplicité première; le problème comporte de nouvelles inconnues et exige de nouvelles équations.

8° La théorie des ions est d'ailleurs capable d'interpréter de tels faits, et il n'y a aucun conflit entre elle et les mesures thermochimiques faites par Recoura avec les solutions de sulfate de chrome violet modifié par la chaleur. Voir à ce sujet Denham (Z. anorg. Chem., 57, 361 (1908).

En définitive, la simple inspection d'une formule chimique ne suffit pas toujours pour déterminer la nature exacte des ions d'un sel. L'expérience seule permet de mettre en relief l'existence des ions véritables, qui peuvent être complexes et qui le sont généralement pour les métaux polyvalents.

M. Colson, répond aux 8 objections développées par M. Urbain à la Société de Chimie et renouvelées ici un peu différemment :

1° En examinant les théories de Van't Hoff, qui ont donné naissance à la conception des ions, M. Colson s'est demandé comment on établit les relations existant entre la molécule et les particules dissoutes. Van't Hoff n'a donné aucune définition de celles-ci. Il a conclu seulement « que la pression osmotique suit les lois des gaz lorsque la constitution moléculaire est la même dans la solution que dans la vapeur » (Chim. phys., t. 2, p. 31). D'où la nécessité de préciser dans quels cas cette condition est remplie.

2° Si, comme on l'admet, le degré d'ionisation influe sur l'abaissement cryoscopique, cependant le cas des sulfates chromiques étudiés par M. Colson, montre que cette influence est parfois nulle ou négative.

3° M. Colson, loin de considérer la formule SO^4Zn du sulfate de zinc comme « imposée par la théorie des ions » a montré que la formule $(SO^4Zn)^2$, qu'il propose, s'accorde avec cette théorie.

4° La 4me objection de M. Urbain soulève surtout une contradiction entre la cryoscopie et la nécessité d'admettre que « toutes les déductions de la théorie des dissolutions, ne sont rigoureuses que pour une dilution infiniment grande »

Digitized by Google

(*Loc. cit.*, p. 41); car la prolongation des courbes d'abaissement cryoscopique exprime « que la constitution des corps dilués reste la même que dans les *solutions concentrées* » (Raoult, conf. à la Soc. Chim., p. 150), et cette prolongation est nécessaire aux déterminations très précises. M. Colson montre comment le cas des solutions diluées se relie à la loi de Cahours.

5° Dans le système ébauché par M. Colson, il n'y a pas d'anomalie cryoscopique puisque, en rapportant les mesures cryoscopiques à la molécule HCl, on double non pas la molécule des non-électrolytes, *mais leur particule dissoute.*

6° Non seulement, la théorie des ions oblige à constater, elle aussi, que « les alcools, les acides gras doublent leur molécule dans certains solvants », mais, ce qui est plus grave, elle conduit à subdiviser l'unité de comparaison, comme le prouvent les expériences de M. Tanret sur les trioses.

7° Le reproche d'avoir voulu résoudre le cas des sulfates chromiques uniquement par la cryoscopie et la conductibilité est injustifié, puisqu'à l'exemple de M. Recoura, M. Colson ajoute systématiquement la thermochimie.

8° M. Recoura s'est toujours gardé de toute théorie, il s'est contenté de faire des mesures d'une netteté incontestable et d'une signification précise qu'il conviendrait de rendre classiques, et que toute interprétation, fût-elle de M. Denham, ne peut qu'obscurcir.

La discussion donne lieu aux observations suivantes:

M. G. Urbain fait remarquer, à propos des déterminations cryoscopiques, que la théorie des ions ne donne pas d'interprétation pour la détermination des coefficients d'abaissement moléculaires limités de Raoult. Les coefficients obtenus se groupent très bien autour de certaines valeurs en nombre restreint. La valeur de ces lois empiriques est incontestable, mais elles se rapportent à des solutions relativement concentrées auxquelles les lois limites des solutions diluées s'appliquent mal.

M. Malfitano rappelle la théorie de Reychler, qui a proposé d'attribuer des propriétés électropositives ou négatives aux molécules d'eau; ces théories n'expliquent pas même qualitativement les faits de l'électrolyse.

M. Perrin fait remarquer que la théorie des molécules polymérisées conduit à des coefficients de polymérisation très élevés.

M. G. Urbain insiste sur ce fait que cette théorie ne fournit qu'une explication qualitative des phénomènes de dissociation en solution très étendue; elle n'en donne pas une explication quantitative. Les lois relatives à l'équilibre des molécules partiellement polymérisées sont évidemment inapplicables puisque la loi d'action de masses ne s'applique pas aux ions des électrolytes forts.

M. Colson constate qu'il s'accorde avec M. Urbain sur la formule bimoléculaire du sulfate de zinc dissous, et sur la possibilité d'adapter la théorie des ions aux faits les plus variés, ce qui est plutôt un point faible. Il remercie M. Duclaux de l'aide qu'il lui a prêtée pour faire sentir la signification des expériences de M. Recoura, et déclare qu'il veut réfléchir avant de répondre aux objections serrées qui lui ont été faites.

Le Secrétaire :

C. Marie.

Digitized by Google

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

LIVRES

Andrade (J.). **Le mouvement, mesures de l'étendue et mesures du temps** *(de la Bibliothèque scientifique internationale), 22×14, 328 p., F. Alcan, Paris, 1911.* L'étude des concepts de temps et d'étendue et la réalisation physique de la mesure de ces grandeurs sont évidemment un peu en dehors du domaine habituel de la chimie. Nous croyons cependant bien faire de signaler l'ouvrage de M. Andrade à ceux de nos lecteurs que ces questions de portée générale intéressent. Ils y trouveront des considérations utiles à connaître au point de vue de l'enseignement de la métrologie, de la géodésie et de la chronométrie.

Annual Reports on the progress of Chemistry for 1910. (Rapports annuels sur les progrès de la chimie en 1910). *21×14, 303 p., Gurney et Jackson, Londres, 1911.* Cette utile publication, éditée par la Société chimique de Londres, comprend, cette année, les chapitres suivants : Chimie générale et physique (T. M. Lowry), Chimie inorganique (H. B. Baker), Chimie organique (C. H. Desch et A. Lapworth), Chimie analytique (A. R. Ling), Chimie physiologique (W. D. Halliburton), Chimie agricole et physiologie végétale (A. D. Hall), Chimie minéralogique (A. Hutchinson), Radioactivité (F. Soddy).

Comme précédemment, plusieurs chapitres sont loin d'être complets, les auteurs s'étant limités, dans chaque sujet, aux questions qui leur ont paru les plus actuelles, sauf à reprendre, l'année suivante, celles qui ont été laissées momentanément de côté.

Les lecteurs de ce journal liront avec intérêt, non seulement les chapitres relevant plus directement de la chimie physique, mais l'ouvrage entier. Car on remarque une tendance de plus en plus marquée à aborder tous les domaines de la chimie par les méthodes physico-chimiques, à tel point, par exemple, que « le chimiste inorganicien pur et simple a à peu près cessé d'exister », ainsi que le fait remarquer M. Baker. C'est certainement là une constatation réjouissante, avec cette réserve toutefois, formulée par le même auteur, et que nous partageons pleinement : c'est que le chimiste, dont le travail est orienté dans cette direction, ne prenne pas pour but ce qui ne doit être pour lui qu'un moyen.

Avogadro (Am.). **Opere scelte.** (Œuvres choisies), *1 vol. 28×21, 491 p. Unione tipografico-editrice Torinesi, Turin, 1911.* — Sur l'initiative de l'Académie Royale des Sciences de Turin un Comité international s'était constitué, sous la présidence du Prof. P. Boselli, en vue d'élever un monument à la mémoire du savant, trop longtemps méconnu, dont le nom est aujourd'hui attaché à une des

Digitized by Google

lois les plus importantes de la chimie. Ce monument a été inauguré le 24 septembre 1911 à Turin, en présence de S. M. le Roi Humbert II et de délégués de plusieurs sociétés savantes. En même temps, l'Académie des Sciences de Turin a fait paraître le beau volume que nous signalons ici, dans lequel on a réédité une partie seulement de l'œuvre remarquable d'Avogadro, que l'on considérera certainement un jour comme un des fondateurs de la stoechiométrie. C'était là un acte de justice bien nécessaire, que met particulièrement en lumière la notice historique et critique de 140 pages, placée en tête du volume, et due à la plume si compétente du Professeur J. Guareschi.

Betts (A.-G.). **Bleiraffination durch Elektrolyse** (Affinage électrolytique du plomb). *Traduction allemande de M. V. Engelhardt, 24×17, 290 p., W. Knapp, Halle a. S., 1910.* — L'affinage électrolytique du plomb qui, il y a quelques années, n'était représenté que par des méthodes de laboratoire plus ou moins élégantes, est devenu ces derniers temps une réalité industrielle. De grandes installations fonctionnent actuellement, non seulement en Europe, mais surtout aux Etats-Unis. M. Betts qui a pris une part active au développement de ces méthodes nouvelles en Amérique, a consigné dans le volume que nous signalons ici les résultats de sa grande expérience. Il l'a fait dans une forme tout à fait moderne qui sera d'autant plus appréciée que l'on sent à chaque page le jugement sain du praticien.

Bertrand (S.) et **Thomas** (P.). **Guide pour les manipulations de chimie biologique.** *19×12, 348 p., Dunot et Pinat, Paris, 1910.* — La chimie biologique, dans le sens large du mot, fait appel à des procédés d'investigation de plus en plus variés, relevant tour à tour de la chimie, de la physique, de la microscopie, etc. Le petit volume de MM. Bertrand et Thomas donne, sous une forme très claire, la description de ces méthodes, telles qu'elles ont été éprouvées ou élaborées au laboratoire de chimie biologique de l'Université de Paris. Aussi peut-on le recommander à tous ceux qui désirent s'initier à ces méthodes en prenant pour guides des praticiens expérimentés et compétents.

Chucheffsky (N.). **Les acides du naphte et leurs applications.** *25×17, 57 p., Dunod et Pinat, Paris, 1910.* — Monographie à peu près unique en son genre, due à une plume certainement très compétente, qui attire l'attention sur des sous-produits industriels encore mal utilisés.

Cohn (G.). **Die Pyrazolfarbstoffe** (Colorants pyrazoliques). *25×17, 176 p., F. Enke, Stuttgart, 1910.* — Depuis la découverte de la tartrazine par Ziegler, les colorants pyrazoliques ont été préparés en nombre toujours plus grand, soit dans les laboratoires, soit dans l'industrie. La monographie que M. Cohn consacre à ce sujet rendra grand service aux personnes qui désirent s'orienter dans ce domaine; elles y trouveront des renseignements précis sur les matières premières fondamentales, sur les colorants divers appartenant à cette intéressante famille, ainsi que des données bibliographiques complètes comprenant notamment les listes des numéros de brevets pris en Allemagne, en France, en Angleterre et aux Etat-Unis.

Dennstedt (M.). **Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse** (Guide pour l'analyse élémentaire simplifiée). *8e édition, 21×13, 137 p., O. Meissner, Hambourg, 1910.* — Exposé très complet de la marche à suivre pour

Digitized by Google

l'analyse des substances organiques par la méthode de combustion sur le platine divisé, spécialement étudiée par l'auteur.

Fischer (E.) **Neuere Erfolge und Probleme der Chemie** (Conquêtes et problèmes modernes de la Chimie), *brochure, 30 p., J. Springer, Berlin, 1911*[1]. — Discours prononcé le 11 janvier 1911 à l'occasion de la fondation de la Société « Kaiser Wilhelm » pour le progrès des sciences. L'auteur y passe en revue les découvertes les plus récentes de la chimie pure et appliquée, et plus particulièrement celles qui sont dues à la science et à l'industrie allemandes. Cet exposé très clair, d'une lecture agréable, embrasse tous les domaines de la chimie; il se distingue par de nombreux aperçus nouveaux qui le recommandent aussi à l'attention des spécialistes.

Grüner (P.). **Kurzes Lehrbuch der Radioaktivität** (Manuel de radioactivité), *24×17, 119 p., A. Francke, Berne, 1911.* — Ce petit ouvrage, qui constitue la seconde édition d'une étude publiée précédemment par l'auteur sous le titre « Les substances radioactives et la théorie de la désintégration atomique », possède tous les mérites qui ont fait le succès de cette première monographie. Il constitue, sous une forme concise, une excellente mise au point des questions relevant de la radioactivité.

Helm (F. S.). **Die Grundlehren der höheren Mathematik** (Bases fondamentales des mathématiques supérieures), *24×16, 417 pl., Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft, 1910.* Cet ouvrage, inspiré des leçons de mathématiques supérieures données par l'auteur, à l'Ecole technique supérieure de Dresde, aux futurs architectes, chefs de fabrication et chimistes, correspond bien à cette préoccupation moderne qui consiste à réduire l'enseignement des mathématiques supérieures aux éléments essentiels toutes les fois qu'il ne s'agit pas de former des mathématiciens. Le plan nous a paru conçu de façon à initier, en particulier, les chimistes à toutes les questions fondamentales, du domaine des mathématiques supérieures, dont ils peuvent avoir besoin pour l'étude des problèmes de chimie théorique.

Laborde (A.). **Méthodes de mesure employées en radioactivité,** *20×12, 170 p., Paris, Gauthier-Villars et Masson & Cie.* — Petit manuel qui rendra de grands services dans les laboratoires où l'on s'occupe de déterminations relatives aux corps radioactifs.

Massoulier (P.). **Cours de chimie.** *2 vol., 19×12, 292 et 422 p., Atar, Genève, 1911.* — Ces leçons écrites pour les classes supérieures des lycées français conformément aux programmes officiels, s'adressent aux débutants. Elles sont rédigées avec clarté, dans un esprit moderne mettant bien en lumière les tendances actuelles de la chimie et méritent par conséquent de retenir l'attention des maîtres et des élèves.

Mecklenburg (W.). **Die experimentelle Grudlegung der Atomistik** (Les bases expérimentales de l'atomistique), *22×15, 145 p., G. Fischer, Jena, 1910.* — Etude systématique des travaux modernes sur l'atomistique que l'auteur groupe en quatre chapitres principaux : Existences de particules dans des milieux

[1] Ce discours a paru dans l'« International Wochenschrift für Wissenschaft, Kunst und Technik », du 5 février 1911.

Digitized by Google

en apparence homogène, grandeur des molécules d'après la théorie cinétique des gaz, mouvement brownien, théorie atomique de l'électricité.

Mermet (A.). **Exercices pratiques de chimie.** *2 vol., 23×14, 794 et 905 p., Atar, Genève, 1911.* — L'auteur s'est efforcé de présenter dans cet ouvrage un ensemble d'exercices pratiques de chimie exécutés avec des moyens aussi simples que possible; plusieurs nous ont paru fort originaux. C'est une tentative dont il faut le féliciter, car c'est une tendance malheureuse de l'enseignement actuel que de donner trop souvent à l'élève cette impression que l'on ne peut plus faire de chimie sans matériel compliqué et installations coûteuses.

Ostwald (Wo.). **Grundriss der Kolloidchemie** (Abrégé de la chimie des colloïdes), *Ire partie, 2me édition, 24 × 16, 329 p., Th. Steinkopf, Dresden, 1911.* — La chimie des colloïdes avance à pas de géants, aussi est-il indispensable de réviser, à intervalles rapprochés, les monographies destinées à en donner une vue d'ensemble. C'est ce que vient de faire M. Wo. Ostwald, en publiant une nouvelle édition de l'ouvrage, analysé ici même, il y a deux ans à peine. La Ire partie, que nous avons sous les yeux, tient compte de tous les travaux récents, notamment de ceux d'Einstein, Swedberg, Perrin, etc., qui ont apporté tant de clarté dans le sujet.

Ostwald (W.). **L'Evolution de l'électrochimie.** *Traduction française par M. E. Philippi, 17×12, 267 p., F. Alcan, Paris, 1912.* — Nous avons déjà signalé à nos lecteurs ce très intéressant ouvrage lors de la publication de l'original en langue allemande (J. Ch. phys., t. 7, p. 602). Nous n'y reviendrons pas si ce n'est pour attirer l'attention sur la très bonne traduction que vient d'en faire paraître M. Philippi dans la « Nouvelle collection scientifique » publiée sous la direction de M. Emile Borel. Elle sera certainement bien accueillie dans les milieux scientifiques de langue française.

Ragno (S.). **La soudure autogène des métaux,** *23 × 14, 88 p., H. Dunod et E. Pinat, Paris, 1910.* — Petit opuscule, écrit par un homme d'expérience, qui rendra certainement des services dans l'industrie et au laboratoire.

Ramsay (Sir William). **La Chimie moderne.** *Edition française publiée par M. de Miffonis, 19×12, Ie partie (Chimie théorique), 155 p.; IIe partie (Chimie descriptive), 276 p., Gauthier-Villars, Paris, 1909 et 1911.* — Nous avons déjà dit, lors de la publication de l'édition anglaise, tout le bien que nous pensions de ces deux petits volumes; ils seront certainement appréciés des lecteurs de langue française.

Riesenfeld (H.). **Anorganisch-chemisches Praktikum.** (Manuel pratique de chimie inorganique). *2me édition, 20 × 13, 340 p., 1910.* — Il convient d'attirer l'attention sur ce livre d'enseignement pratique qui marque une évolution caractéristique dans les méthodes des laboratoires de chimie des universités allemandes. Selon une tradition qui remonte, croyons-nous, à Liebig et à Bunsen, il était de règle de séparer complètement l'enseignement de la chimie analytique de celui des préparations inorganiques et organiques. Dans le manuel du Prof. Riesenfeld, les enseignements de l'analyse qualitative et des préparations inorganiques sont, au contraire, combinés, et l'auteur en profite pour initier en même temps l'élève à toutes les conceptions théoriques fondamentales; cette méthode didactique est appliquée dans plusieurs laboratoires français et anglo-saxons.

Digitized by Google

D'une manière générale, ce manuel nous a paru bien conçu et répondre parfaitement aux exigences pédagogiques modernes. On peut donc le recommander sérieusement à toutes les personnes désireuses de se tenir au courant des progrès des méthodes d'enseignement.

Roth (W.-A.) et **Eisenlohr** (F.). **Refractometriches Hilfsbuch** (Manuel de réfractométrie. *23×15, 146 p., Veit & Cᵒ, Leipsig, 1911.* — Les mesures d'indices de réfraction des liquides constituent aujourd'hui une opération courante dans la plupart des laboratoires de chimie. On trouvera dans le petit livre que nous signalons ici tous les détails qu'il faut connaître, au point de vue pratique et théorique, pour faire ce genre de mesures au moyen des réfractomètres Pulfrich et Heele. L'ouvrage se termine par une série de tableaux numériques; il est accompagné d'une petite table de logarithmes à cinq décimales, de façon à simplifier le plus possible l'exécution des mesures réfractométriques.

Scholtz (M.). **Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. I, Anorganischer Theil.** (Manuel de chimie pharmaceutique. I, partie inorganique), *25 × 17, 488 p., C. Winter, Heidelberg, 1910.* — Si les pharmaciens doivent trouver dans cet ouvrage toutes les données spéciales de la chimie qui les intéressent, les chimistes pourront aussi le consulter avec fruit, notamment pour les renseignements pratiques que l'auteur a transcrits avec beaucoup de soin; la partie théorique est réduite au strict minimum.

Séverin (J.). **Toute la chimie minérale par l'électricité**, 2ᵐᵉ édition. *25×17, 810 p., Dunot et Pinat, Paris, 1910.* — Cet ouvrage a déjà été signalé à nos lecteurs lors de la publication de la première édition (Cf. J. Ch. phys., t. 6, p. 823, 1908); il n'y a donc pas lieu d'y revenir, si ce n'est pour indiquer que cette nouvelle édition reproduit la précédente avec un complément d'une centaine de pages à la fin du volume; l'auteur y discute le problème de l'utilisation du flux et du reflux de la mer comme force motrice.

Simon (O). **Manuel de laboratoire pour l'industrie des parfums**, *traduction française par M. Ad. Jouve, 25×17, 73 p., Ch. Béranger, Paris, 1910.* — La compétence spéciale de l'auteur recommande ce manuel à l'attention de tous ceux qui sont appelés à travailler sur les corps, naturels et synthétiques employés dans l'industrie moderne des parfums.

Thompson (M. de K.). **Applied Electrochemistry** (Electrochimie appliquée) *22 × 15, 325 p., The Macmillan Cy, New-York, 1911.* — Résumé d'un cours d'électrochimie appliquée, donné par l'auteur à l'Institut technologique de Boston. La partie théorique est développée, de façon élémentaire, au point de vue moderne; l'ouvrage donne la description et les figures de quelques appareils employés aux Etats-Unis dans l'industrie électrochimique; par contre, les travaux publiés en Europe sont mentionnés de façon très sommaire, et souvent incomplète, d'après des mémoires allemands exclusivement.

Weston (F. E.). **Manuel pratique d'analyse organique**, *traduit de l'anglais par M. P. R. Jourdain, 21 × 13, 112 p., Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1911.* — Ce petit manuel rendra de grands services dans les laboratoires; il donne un classement systématique des réactions qui permettent de caractériser les principales fonctions chimiques des composés organiques, et par suite, d'identifier, de façon plus certaine, ces composés. P. G.

Digitized by Google

INDEX DES PERIODIQUES

I. Stoechiométrie.

Amberger, C. Sur le mercure colloïdal. Z. Koll., t. 8, p. 88-93 (1911). Erlangen.

Atkins, W.-R.-G. Cryoscopie, ébullioscopie et constantes d'association du triméthylcarbinol. Soc., t. 99, p. 10-23 (1911). Dublin. M.

Baikov, A. Sur le polymorphisme du nickel. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1380-1385 (1910).

Bakker, G. Sur la définition d'un gaz parfait. Ph. Rev., t. 31, p. 589-590 (1910). La Haye.

Balke, C.-W. Poids atomique du tantale. Ch. N., t. 102, p. 295-297 (1910).

Bancroft, W.-D. Loi universelle. Adresse présidentielle. Am. Soc., t. 33, p. 91-120 (1911). Cornell Univ.

Barlow, W. et Pope, W.-J. Relations entre la structure cristalline et la composition chimique, la constitution et la configuration des substances organiques. Soc., t. 97, p. 2308-2388 (1910). Cambridge.

Barus, C. La compression des colloïdes solides. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 303-308 (1910).

Batschinski, A. Sur la détermination du degré d'association moléculaire des liquides. Z. ph. Ch., t. 75, p. 665-673 (1911). Moscou.

Baud, E. et Gay, L. Cryoscopie des mélanges liquides. Bl., t. 9, p. 114-122 (1911).

Bauer, E. et Moulin, M. Le bleu du ciel et la constante d'Avogadro. Ra., t. 7, p. 372-378 (1910). Paris.

Baxter, G.-P. Revision des poids atomiques de l'argent et de l'iode. Am. Soc., t. 32, p. 1591-1602 (1910). Cambridge, Mass.

Baxter, G.-P. et Chapin, H.-C. Revision du poids atomique du néodyme. Am. Soc., t. 33, p. 1-28 (1911). Harvard Univ.

Benner, R.-C. Fractionnement des terres d'yttrium au moyen des succinates. Am. Soc., t. 33, p. 50-56 (1911).

Berger, E. Sur le tétranitrométhane. C. R., t. 151, p. 813-816 (1910). T.

Bernouilli, A. Une relation empirique entre la série voltaïque des tensions et les constantes optiques des métaux. Ph. Z., t. 11, p. 1172-1175 (1910).

Beutel, E. Solubilité de l'or finement divisé dans les solutions de ferrocyanure de potassium. M., t. 31, p. 887-890 (1910).

Bevan, P.-V. Spectres d'absorption du lithium et du cæsium. Pr. R. Soc., t. 85, p. 54-58 (1911).

Bevan, P.-V. Dispersion dans la vapeur des métaux alcalins. Pr. R. Soc., t. 85, p. 58-77 (1911).

Biltz, W. Sur la possibilité de dialyser les colorants. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 108-121 (1910).

Bredig, G. et Marck, A. Sur les solutions de manganèse colloïdal et ses propriétés à l'égard de l'eau oxygénée. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 342-356 (1910).

Digitized by Google

Bridgman, P.-W. Congélation de l'eau sous une haute pression. Ph. Rev., t. 31, p. 606 (1910).

Cabannes, J. Sur la biréfringence électrique des liquides homogènes. Etudes des retards absolus. Ra., t. 7, p. 364-366 (1910). Marseille.

Cameron, F.-K. et Patten, H.-E. Solubilité de la chaux dans des solutions aqueuses de sucre et de glycérine. J. ph. Ch., t. 15, p. 67-72 (1911). M.

Carter, T. Absorption et fluorescence de la vapeur de rubidium. Ph. Z., t. 11, p. 632-633 (1910). Cincinnati.

Cederberg, J.-W. Sur la tension superficielle de solutions de sel dans l'alcool. J. Ch. phys., t. 9, p. 3-14 (1911). Stockholm.

Chéneveau, C. Sur les propriétés magnétiques du cuivre et de quelques sels de cuivre à l'état solide ou à l'état dissous. J. Ph., t. 9, p. 163-167 (1910).

Ciusia, R. et Padoa, M. Cas limite de polymorphisme et d'isomérie. G., t. 40 (II), p. 209-216 (1910). Bologne.

Clarke, F., Thorpe, T., Ostwald, W. et Urbain, G. Rapport annuel de la commission des poids atomiques. B., t. 44, p. 1-4 (1911).

Claude, G. Sur la préparation de l'argon. C. R., t. 151, p. 752-754 (1910).

Clerici, E. Sur la viscosité des liquides employés dans la séparation mécanique des minéraux. R. A. L., t. 20, 1er sem., p. 45-50 (1911).

Cohen, E. Calcul des forces électromotrices à partir des grandeurs thermiques. Z. El. ch., t. 17, p. 144-147 (1911). Utrecht.

Comey, A.-M. Point de fusion exact du trinitrotoluène. Ch. N., t. 101, p. 277 (1910).

Corbino, O. Sur le phénomène de Majorana dans les champs oscillants et sur la force s'opposant à l'orientation et provenant du mouvement brownien. Ph. Z., t. 11, p. 756-761 (1910). Rome.

Cuthbertson, C. Nouvelles déterminations de quelques constantes des gaz inertes. Ph. Mag., t. 21, p. 69-77 (1911).

Dafert, F. et Miklauz, R. Sur quelques nouvelles combinaisons de l'azote avec l'hydrogène et le lithium. M., t. 31, p. 981-996 (1910).

Debye, P. Le calcul des dimensions moléculaires à partir d'observations radiométriques. Ph. Z., t. 11, p. 1115-1121 (1910). Munich.

Doelter, C. Sur l'état amorphe et cristallin. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 232-240 (1910).

Dorochewsky, A. et Polianski, E. La température d'ébullition des solutions aqueuses des alcools isopropylique et butylique tertiaires. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1448-1453 (1910).

Dorn, E. Optique des cristaux liquides. Ph. Z., t. 11, p. 777-780 (1910). Halle.

Drucker, K. et Moles, E. Solubilité des gaz dans les solutions aqueuses de glycérine et d'acide isobutyrique. Z. ph. Ch., t. 75, p. 405-436 (1910). Leipzig et Barcelone.

Duclaux, J. Mélanges réfrigérants. C. R., t. 151, p. 715-716 (1910).

Duhem, P. Les colloïdes et les modifications permanentes en chimie. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 1-6 (1910).

Earl, J.-C. Densités spécifiques au point de fusion et leur relation avec la constitution. Ch. N., t. 102, p. 265 (1910). Londres.

Easley, C.-W. Poids atomique du mercure. Ch. N., t. 102, p. 231-233 et 235-236 (1910).

Ehrenberg, P. et Pick, H. La signification des colloïdes du sol pour la détermination de l'hygroscopicité dans les sels des champs et des forêts. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 194-205 (1910).

Einstein, A. Théorie de l'opalescence des liquides homogènes et des mélanges liquides près du point critique. W., t. 33, p. 1275-1298 (1910). Zurich.

Digitized by Google

Eisenlohr, F. Une nouvelle méthode de calcul des réfractions atomiques. Z. ph. Ch., t. 75, p. 585-607 (1910).

Ephraim, F. Essais de préparation des combinaisons optiquement actives du phosphore. B., t. 44, p. 631-637 (1911). Berne.

Ewans, W.-C. Les dérivés acidiques tertiaires et alkylés de la d-camphorimide. Soc., t. 97, p. 2237-2241 (1910). Cambridge. M.

Fichter, F. et Sahlbom, N. Analyse capillaire des solutions colloïdales. Verh. der Naturfors. Gesellschaft in Basel, t. 21, p. 1-24 (1910). Bâle.

Fischer, E. Sur la micropolarisation. B., t. 44, p. 129-132 (1911). Berlin.

Fouard, E. Sur un procédé pratique de préparation des membranes semi-perméables, applicable à la mesure des poids moléculaires. C. R., t. 152, p. 519-521 (1911).

Freundlich, H. et Masius, M. Sur l'adsorption dans une solution de plusieurs corps. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 88-102 (1910).

Friderich, L. La méthode nouvelle d'analyse des vins du Professeur Dutoit de Lausanne. M. S., t. 24, p. 705-710 (1910). E.

Galeotti, G. Recherches dilatométriques dans les dissociations hydrolytiques. Z. ph. Ch., t. 76, p. 105-126 (1911). Naples.

Gay, L. Sur la notion de solution idéale. Observations sur un récent travail de M. Washburn. J. Ch. phys., t. 9, p. 103-104 (1911). Marseille.

Gay, L. Sur les mélanges d'acide acétique avec les liquides normaux. C. R., t. 152, p. 518-519 (1911).

Gernez, D. Sur la couleur que prennent subitement les solutions incolores de corps colorés, au moment de la solidification de leur dissolvant incolore. A. ch., t. 21, p. 283-288 (1910).

Glascock, B.-L. Strontium métallique. Ch. N., t. 102, p. 236-239 (1910).

Goldbaum, J.-C. Détermination du rapport entre le chlore, le brome et le sodium. Am. Soc., t. 33, p. 35-50 (1911). — Philadelphie.

Goldstein, E. Sur l'obtention des spectres fondamentaux du potassium, du rubidium et du cæsium. Ph. Z., t. 11, p. 560-562 (1910).

Grenet, L. La trempe des bronzes. C. R., t. 151, p. 870-873 (1910).

Guareschi, I. Les pseudosolutions ou solutions apparentes. Z. Koll., t. 8, p. 113-123 (1911). Turin.

Guillaume, Ch.-Ed. L'anomalie de dilatation des aciers au nickel. C. R., t. 152, p. 189-191 (1911).

Guillet, L. Sur le revenu des produits écrouis. C. R., t. 151, p. 1127-1129 (1910).

Gunts, A. et Galliot, M. Sur la préparation du strontium cristallisé. C. R., t. 151, p. 813 (1910).

Haas, A. Sur une nouvelle méthode théorique de détermination de la quantité électrique élémentaire et du diamètre de l'atome d'hydrogène. Ph. Z., t. 11, p. 537-538 (1910).

Hackspill, L. Densité, coefficient de dilatation et variation de volume à la fusion des métaux alcalins. C. R., t. 152, p. 259-262 (1911).

Hanriot, M. Sur l'or brun. C. R., t. 152, p. 138-141 (1911).

Hanriot, M. Sur l'adhésivité. C. R., t. 152, p. 369-371 (1911).

Hardy, W. Colloïdes électrolytiques. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 180-194 (1910).

Hatschek, E. Viscosité des dispersoïdes. Z. Koll., t. 7, p. 301-304 (1910) et t. 8, p. 34-39 (1911). Londres.

Havelock, T.-H. Dispersion optique. Analyse de sa dépendance actuelle des conditions physiques. Pr. R. Soc., t. 84, p. 492-523 (1911).

Herzog, R. Sur la connaissance des solutions. Z. El. ch., t. 16, p. 1003-1004 (1910). Carlsruhe.

Digitized by Google

Hilditch, T. P. Action relative des chaînes éthyléniques et acétyléniques sur le pouvoir rotatoire optique. Soc., t. 99, p. 218-223 (1911). Londres et Genève.

Hilditch, T.-P. Action des groupes contigus non saturés sur le pouvoir rotatoire optique. Partie VI. Influence du groupe carbonyle sur le pouvoir rotatoire optique. Partie VII. Influences relatives des noyaux aromatique et hydroaromatique sur le pouvoir rotatoire optique. Partie VIII. Influence de l'activité optique de deux groupes contigus non saturés en comparaison de celle d'un groupe non saturé à des distances variables d'un complexe optiquement actif. Soc., t. 99, p. 224-239 (1911). Londres.

Hissink, D. Les corps colloïdaux dans la terre et leur détermination. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 60-74 (1910).

Jaquerod, A. et Tourpaian, M. Application du principe d'Archimède à la détermination exacte des densités gazeuses. C. R., t. 151, p. 666-668 (1910) et Franklin, t. 171, p. 91-93 (1911). Neuchâtel.

Jones, H.-C. et Strong, W.-W. Les spectres d'absorption de certains sels de cobalt, d'erbium, de néodyme et d'urane sous l'influence de la température et des agents chimiques. Am., t. 45, p. 1-36 (1911).

Jordis, E. Contributions à la chimie des colloïdes. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 214-226 (1910).

Jüttner, F. Sur la démonstration de la formule de Nernst par les réactions en systèmes condensés. Z. El. ch., t. 17, p. 139-143 (1911). Berlin.

Kastle, J.-H. Etude sur l'acide orthoaminoparasulfobenzoïque envisagée au point de vue spécial de la fluorescence. Am., t. 45, p. 58-87 (1911). New Haven.

Knudsen, M. Manomètre absolu. Ch. N., t. 102, p. 262-265 (1910).

Kœnigsberger, J. et Küpferer, K. Sur une relation entre les spectres de bande et les dissociations chimiques. Ph. Z., t. 11, p. 568-571 (1910).

Kohnstamm, P. Sur les tensions de vapeur des mélanges binaires considérés à la lumière de la théorie de van der Waals. Z. ph. Ch., t. 75, p. 527-551 (1910).

Kowalski, J. de et Dzierzbicki, J. de. Influence des groupements fonctionnels sur le spectre de phosphorescence progressive. C. R., t. 152, p. 83-85 (1911). P.

Lachs, H. et Michaelis, L. Sur l'adsorption des sels neutres. Z. El. ch., t. 17, p. 1-5 (1911). Berlin.

Lachtchenko, P. Sur la chaleur spécifique de quelques minéraux. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1604-1614 (1910).

Le Bas, G. Nouvelle théorie des volumes moléculaires. Ch. N., t. 102, p. 226-228 (1910).

Le Chatelier, H. La plasticité de l'argile. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 158-163 (1910).

Lehmann, O. Pseudoisotropie et couleurs chatoyantes chez les cristaux liquides. Ph. Z., t. 11, p. 575-585 (1910). Carlsruhe.

Lepkowski, W. v. Phénomènes critiques dans les solutions vus au cardioide-ultramicroscope. Z. ph. Ch., t. 75, p. 608-614 (1910). Göttingue.

Liesegang, R. Phénomènes de dessèchement chez les gelées. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 33-36 (1910).

Liesegang, R.-E. Couleurs du soufre colloïdal. Z. Koll., t. 7, p. 307-308 (1910).

Lippmann, A. Double réfraction électrique dans les liquides et sa relation avec la composition chimique et la constitution. Z. El. ch., t. 17, p. 15-20 (1911). Leipzig.

Lorenz, R. Le pyrosol ou le phénomène colloïdal dans la matière en fusion à haute température. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 395-407 (1910).

Loring, F.-H. Chiffres répétés dans les valeurs des poids atomiques. Ch. N., t. 102, p. 228-229 (1910). Londres.

Lottermoser, A. Contributions à la connaissance des hydrosols des formes ordi-

Digitized by Google

naires et des métaformes des oxydes. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 152-158 (1910).

Lottermoser, A. Solutions colloïdales solides. Z. Koll., t. 8, p. 95-96 (1911). Dresde.

Lottermoser, A. et Maffia, P. Une nouvelle preuve de l'existence d'un équilibre d'adsorption dans les hydrosols. B., t. 43, p. 3613-3617 (1910). Dresde et Freiberg.

Lüppo-Cramer. Sur la polychromie de l'argent. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 143-147 (1910).

Madelung, E. Oscillations moléculaires. Ph. Z., t. 11, p. 898-904 (1910).

Magini, R. Sur les mesures de tension superficielle. R. A. L., t. 20, 1er sem., p. 30-37 (1911). Pise.

Malfitano, G. A propos de quelques distinctions arbitraires qui ont actuellement cours dans les doctrines chimiques. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 368-380 (1910).

Manguin, Ch. Cristaux liquides en lumière convergente. C. R., t. 151, p. 886-888 (1910).

Manley, J.-J. Observations d'anomalies dans les balances délicates, et essai d'obtenir une augmentation de la précision des pesées. Tr. R. Soc., t. 210, p. 387-415 (1910). Oxford.

Marc, R. Sur l'adsorption aux cristaux. Z. ph. Ch., t. 75, p. 710-732 (1911). Iéna.

Marc, R. Sur l'adsorption des solutions. Z. ph. Ch., t. 76, p. 58-66 (1911). Iéna.

Mark, R. Sur la vitesse de dissolution et de cristallisation. Z. El. ch., t. 17, p. 134-139 (1911). Iéna.

Mascarelli, L. et Babini, V. Solubilités de quelques composés aromatiques et de leurs dérivés hexahydrogénés. G., t. 41 (1), p. 89-103 (1911). Bologne.

Mascarelli, L. et Musatty, J. Le cyclohexane comme dissolvant cryoscopique. G., t. 41 (1), p. 73-89 (1911). Bologne.

Mascarelli, L. et Musatty, J. Sur les propriétés cryoscopiques réciproques des substances différant par les groupes CO et CH_2. G., t. 41 (1), p. 104-110 (1911). Bologne.

Mascarelli, L. et Vecchiotti, L. Le dicyclohexyle comme dissolvant cryoscopique. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 410-414 (1910).

Mc Adam, D.-J. Poids atomique du vanadium. Am. Soc., t. 32, p. 1603-1615 (1910). Philadelphie.

Meisenheimer, J. et Lichtenstadt, L. Sur des combinaisons optiquement actives du phosphore. B., t. 44, p. 356-359 (1911). Berlin.

Meldrum, A.-N. Développement de la théorie atomique. Ch. N., t. 102, p. 223-226 (1910). Manchester.

Menzies, A.-W.-C. Méthode pour déterminer les poids moléculaires des substances dissoutes en mesurant l'abaissement de la tension de vapeur. Am. Soc., t. 32, p. 1615-1624 (1910). Chicago.

Menzies, A.-W.-C. Forme commode d'un appareil pour la mesure des densités de vapeur de substances se volatilisant facilement. Am. Soc., t. 32, p. 1624-1628 (1910). Chicago.

Merton, T.-R. Viscosité et densité des solutions de nitrate de caesium. Soc., t. 97, p. 2454-2463 (1910). Oxford.

Meunier, J. Sur une nouvelle propriété du cuivre et sur la combustion vive des gaz sans flamme ou combustion convergente. C. R., t. 152, p. 194-196 (1911).

Michaud, F. Sur un capillarimètre permettant la mesure de la tension superficielle des liquides visqueux. C. R., t. 151, p. 868-869 (1910).

Michiels, L. Contribution à l'étude des dérivés triméthyléniques. Bl. Belg., t. 24, p. 396-416 (1910). Louvain.

Digitized by Google

Miller, O. Sur l'isomérie des dérivés de la naphtoquinone. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1418-1447 (1910).

Mulder, E. Sur la composition chimique de la matière. R., t. 29, p. 453-454 (1910). Utrecht.

Müller, A. Sur la préparation de l'hydrosol de l'acide tungstique. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 416-421 (1910).

Müller, P. La conductibilité électrique des alliages métalliques à l'état liquide. Met., t. 7, p. 730-740 (1910). Aix-la-Chapelle.

Müller, P. Conductibilité électrique des alliages métalliques à l'état liquide. Met., t. 7, p. 755-771 (1910). Aix-la-Chapelle.

Nagornov, N. Les mélanges isomorphes des dérivés p-dihalogénés du benzène. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1159-1167 (1910).

Nagornov, N., Zemtchouchni, S. et Kournakov, N. La pression d'écoulement des mélanges isomorphes des dérivés p-dihalogénés du benzène. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1168-1180 (1910).

Oddo, G. et Scandola, E. Etat des substances dissoutes dans l'acide sulfurique absolu. G., t. 40, (II), p. 163-209 (1910). Pavie.

Ostwald, Wo. Sur l'adsorption des électrolytes dans les hydrosols. Gedenkboek aan van Bemmelen. p. 267-275 (1910).

Pappada, N. Les colloïdes. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 288-297 (1910).

Parravano, N. et Viviani, E. Le système ternaire cuivre-antimoine-bismuth. G., t. 40 (II), p. 445-475 (1910).

Pascal, P. Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution. Bl., t. 9, p. 6-12 et p. 134-139 (1911).

Paterno, E. Les solutions colloïdales. G., t. 40 (II), p. 537-548 (1910). Rome.

Patterson, T.-S. et Stevenson, E.-F. Influence des dissolvants sur la rotation des dérivés optiquement actifs. Partie XVI. Relation entre la constitution chimique et l'influence d'un dissolvant. Soc., t. 97, p. 2110-2128 (1910). Glasgow.

Pavlov, P. Sur les méthodes générales de recherches dans la chimie capillaire. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1370-1374 (1910).

Pavlov, P. Théorème général des phases dans les systèmes d'adsorption. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1374-1377 (1910).

Pavlov, P. Sur les systèmes dispersifs. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1631-1650 (1910).

Pavlov, P. Sur le coefficient de von Weimarn. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1650-1655 (1910).

Pelet-Jolivet, L. et Siegrist, H. Adsorption du bleu de méthylène et du ponceau cristallisé par le charbon en fonction de la température. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 152-158 (1910). Lausanne.

Pickard, R.-H. et Kenyon, J. Recherches sur la dépendance du pouvoir rotatoire de la constitution chimique. Partie I. Pouvoir rotatoire des alcools secondaires les plus simples de la série grasse. Soc., t. 99, p. 45-72 (1911). Blackburn.

Plank, R. Equations et tabelles pour les vapeurs d'azote saturées et surchauffées. Ph. Z., t. 11, p. 633-643 (1910).

Polowzow, V. Sur les causes de la pression interne dans les solutions. Z. ph. Ch., t. 75, p. 513-526 (1910). Berlin.

Pope, W.-J. et Gibson, C.-S. Résolution de la pavine compensée extérieurement et acide α-bromocamphor-α-sulfonique. Soc., t. 97, p. 2207-2211 (1910). Cambridge.

Pope, W.-J. et Gibson, C.-S. Pouvoirs rotatoires des sels des acides d- et l-camphor-β-sulfonique avec la d- et l-pavine. Soc., t. 97, p. 2211-2218 (1910). Cambridge.

Pope, W.-J. et Read, J. Tétrahydroquinaldine compensée extérieurement (té-

Digitized by Google

trahydro-2-méthylquinoline) et ses composés optiquement actifs. Soc., t. 97, p. 2199-2206 (1910). Cambridge.

Prideaux, E.-B.-R. Tensions de vapeur et volumes moléculaires des composés halogénés mercuriques et relation des volumes atomiques des éléments avant et après la combinaison. Soc., t. 97, p. 2032-2044 (1910). Liverpool. M.

Prins, A. Les mélanges cristallins dans les corps liquides cristallins et la loi des phases. Z. ph. Ch., t. 75, p. 681-684 (1911).

Procter, H. La chimie colloïdale et le tannage. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 173-180 (1910).

Purvis, J.-E. Spectres d'absorption des différents composés dicétopyroliques. Soc., t. 97, p. 2535-2541 (1910).

Purvis, J.-E. Les spectres d'absorption de quelques dérivés et isomères du 1 : 2-dicéto Δ^3 cyclopentène. Soc., t. 99, p. 107-115 (1911). Cambridge.

Purvis, J.-E., Jones, H.-.O et Tasker, H.-S. Couleur et spectres d'absorption de quelques composés du soufre. Soc., t. 97, p. 2287-2297 (1910). Cambridge.

Rankine, A. Sur la viscosité des gaz du groupe de l'argon. Ph. Z., t. 11, p. 497-502 (1910).

Rankine, A. Sur la variation avec la température de la viscosité des gaz du groupe de l'argon. Ph. Z., t. 11, p. 745-752 (1910).

Rechenberg, C. v. Sur les abaissements de température des vapeurs à haut poids moléculaire aux faibles pressions. Z. ph. Ch., t. 75, p. 628-636 (1910).

Reychler, A. L'absorption de l'anhydride carbonique et de l'anhydride sulfureux par le caoutchouc et par le charbon de sang. J. Ch. phys., t. 8, p. 617-629 (1910).

Reychler, A. Sur l'adsorption de l'acide carboniqne dans le charbon. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 55-60 (1910).

Richards, T. et Hönigschmid, O. Revision du poids atomique du calcium. Am. Soc., t. 32, p. 1577-1590 (1910), t. 33, p. 28-35 (1911) et M., t. 31, p. 1203-1226 (1910). Cambridge, Mass.

Robin, F. Variations de la résistance à l'écrasement des aciers en fonction de la température. Relation entre les propriétés statiques et dynamiques des aciers. C. R., t. 151, p. 710-712 (1910).

Rohland, P. Les corps colloïdes dans l'argile. Gedenboek aan van Bemmelen, p. 26-33 (1910).

Ruff, O. Sur la transparence de quelques mélanges. Z. ph. Ch., t. 76, p. 21-57 (1911). Danzig.

Scarpa, O. Sur la loi de la dilution. Revue Cim., t. 20, p. 445-454 (1910).

Scarpa, O. Sur la mesure de la viscosité des liquides et des lubrifiants. G., t. 40 (II), p. 261-285 (1910). Naples.

Schæfer, K. La signification des spectres d'absorption pour les problèmes chimiques. Jahrb. St., t. 7, p. 268-278 (1910). Leipzig.

Schmidt, C. Etudes sur le système périodique. Z. ph. Ch., t. 75, p. 651-664 (1911).

Scholtz, M. Sur l'asymétrie du système Na_2bcd. B., t. 44, p. 480-488 (1911). Greifswald.

Schwers, F. Nouvelles contributions à l'étude des solutions. Variations de la densité des mélanges binaires avec la température. Bl., t. 7, p. 937-940 (1910). Liège.

Schwers, F. Nouvelles contributions à l'étude des solutions. Relation entre la densité et la polarisation rotatoire magnétique des mélanges binaires. Bl., t. 7, p. 1072-1077 et Bl. Ac. Belg., 1910, p. 850-883 (1910). Liège. M.

Schwers, F. Nouvelles contributions à l'étude des solutions. Densité, rotation magnétique et réfraction chez les mélanges binaires dissociés. Bl., t. 7, p. 1077-1083 (1910). Liège.

Digitized by Google

Schwers, F. Nouvelles contributions à la connaissance des solutions. Relation entre la densité et le pouvoir rotatoire des mélanges binaires. Z. ph. Ch., t. 75, p. 615-627 (1910). Liège.

Schwers, F. La densité et l'indice de réfraction des solutions. Nouvelles contributions à l'étude des solutions. J. Ch. phys., t. 8, p. 630-697 (1910) et t. 9, p. 15-100 (1911). Liège.

Skraup, Z., Biehler, A. v., Lang, R., Philippi, E. et Priglinger, J. Sur l'ascension capillaire des solutions. M., t. 31, p. 1067-1158 (1910). Vienne.

Smith, A. et Menzies, A. Nouvelle méthode de détermination du point d'ébullition dans des conditions constantes. Z. ph. Ch., t. 75, p. 494-497 (1910). Chicago.

Smith, A. et Menzies, A. Sur une erreur thermométrique dans la détermination des points d'ébullition sous pression réduite. Z. ph. Ch., t. 75, p. 498-499 (1910). Chicago.

Smith, A. et Menzies, A. Une méthode simple pour la détermination des tensions de vapeur des corps liquides et solides. Z. ph. Ch., t. 69, p. 500-503 (1910). Chicago.

Smith, A. et Menzies, A.-W.-C. Etudes sur la tension de vapeur. VI. Etude quantitative sur la constitution de la vapeur de calomel. Am. Soc., t. 32, p. 1541-1555 (1910). Chicago.

Smoluchowski, M. v. Sur la théorie cinétique de la transpiration et de la diffusion des gaz dilués. W., t. 33, p. 1559-1570 (1910).

Spring, W. Sur la capacité de saturation des combinaisons colloïdales. Bl. Belg., t. 24, p. 446-453; Arch. Gen., t. 30, p. 561-571; Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 121-129 (1910).

Stortenbecker, W. Sur le sulfate de potassium. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 329-333 (1910).

Strong, W. Phénomènes d'agrégation chez l'uranium et le néodyme. Ph. Z., t. 11, p. 668-671 (1910).

Stumpf, F. Recherches optiques sur une substance cristalline liquide et optiquement active. Ph. Z., t. 11, p. 780-784 (1910).

Svedberg, Th. Sur le développement d'un problème fondamental de la chimie des colloïdes. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 129-135 (1910).

Swarts, F. Les mesures physiques en chimie. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 975-991.

Swinburne, J. Séparation de l'oxygène par le froid. Ch. N., t. 103, p. 38-42 et 50-51 (1911).

Tammann, G. Le diagramme d'état de l'iodure d'argent. Z. ph. Ch., t. 75, p. 733-762 (1911). Göttingue.

Tammann, G. Sur une relation anormale entre la vitesse de cristallisation et la température. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 297-303 (1910). M.

Tchougaeff, L. Les recherches sur les composés complexes. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1488-1497 (1910).

Ter Gazarian, G. Sur la densité du gaz hydrogène phosphoré et sur le poids atomique du phosphore. J. Ch. phys., t. 9, p. 101-102 (1911).

Thole, F.-B. Viscosité et association. Partie I. Association des phénols. Soc., t. 97, p. 2596-2606 (1910). London.

Traube, J. Sur l'analyse capillaire. B., t. 44, p. 556-560 (1911). Charlottenbourg.

Traube-Mengarini, M. et Scala, A. Solubilité colloïdale des métaux dans l'eau distillée en présence de l'air et dans le vide. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 505-508 (1910).

Trivelli, A. Le rôle de la gélatine dans le processus chimique de développement des plaques de gélatino-bromure insolées. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 13-17 (1910).

Digitized by Google

Tschugaeff, L. et Ogorodnikoff, A. Sur la dispersion anormale des corps colorés et actifs. A. ch., t. 22, p. 137-142 (1911).

Turner, W.-E.-S. et Merry, E.-W. Complexité moléculaire à l'état liquide des composés trivalents de l'azote. Soc., t. 97, p. 2069-2083 (1910). Sheffield.

Tutin, F. et Caton, F.-W. Spectres d'absorption de quelques pyrazines substituées et de leurs sels. Soc., t. 97, p. 2524-2534 (1910). Londres.

Tyrer, D. Le volume d'un corps dissous en solution. Soc., t. 97, p. 2620-2634 (1910). Manchester.

Urbain, G. Sur un nouvel élément qui accompagne le lutécium et le scandium dans les terres de la gadolinite : le celtium. C. R., t. 152, p. 141-143 (1911).

Vanino, L. Relations entre les pierres phosphorescentes artificielles et les solutions colloïdales. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 392-395 (1910).

Vanzetti, B.-L. Sur quelques expériences de diffusion. Cim., t. 20, p. 442-444 (1910). Milan.

Vieth, G. Sur la rotation magnétique du plan de polarisation dans les substances cristallines liquides. Ph. Z., t. 11, p. 526-527 (1910). Halle.

Vignon, L. Influence de l'affinité chimique dans certains phénomènes dits d'adsorption. Bl., t. 7, p. 985-988 et C. R., t. 151, p. 673-675 (1910). M.

Vorländer, D. et Huth, E. Sur le caractère de la double réfraction des cristaux liquides. Z. ph. Ch., t. 75, p. 641-650 (1911). Halle.

Vreski, M. Sur la composition et la tension de vapeur des dissolutions. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1349-1355 (1910).

Wagner, C. Sur la vitesse de cristallisation et de dissolution. Z. El. ch., t. 17, p. 125-133 (1911). Prague.

Waidner, C.-W. et Burgess, G.-K. Note sur l'échelle des températures entre 100° et 500° C. Ch. N., t. 103, p. 25-28 (1911).

Walden, P. Sur quelques coefficients de température anormaux de l'énergie superficielle des corps organiques. Z. ph. Ch., t. 75, p. 555-577 (1910). Riga.

Walden, P. Sur l'inversion optique des composés organiques (Inversion de Walden). Revue. J. Ch. phys., t. 9, p. 160-197 (1911). Riga.

Walton, J.-H. Cristallisation à travers des membranes. J. ph. Ch., t. 15, p. 45-53 (1911). Univ. de Wisconsin.

Wartenberg, H. v. Sur l'absorption ultra-violette de l'oxygène. Ph. Z., t. 11, p. 1168-1172 (1910). Berlin.

Wedekind, E. Sur le siliciure de zircon colloïdal. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 206-210 (1910).

Weimarn, P. von Le degré de dispersion et son influence sur la composition chimique et la solidité de liaison de l'eau d'hydratation. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 50-55 (1910).

Weimarn, P.-P. von. Sur la question des méthodes de recherches des problèmes de chimie capillaire. Z. Koll., t. 8, p. 133-138 (1911). St-Pétersbourg.

Weiss, P. et Kammerlingh Onnes, H. Recherches sur l'aimantation aux très basses températures. Arch. Gen., t. 30, p. 341-355 et 449-475 (1910).

Wiegner, G. L'adsorption du sucre en solution aqueuse. Z. Koll., t. 8, p. 126-133 (1911). Gœttingue.

Woudstra, H.-W. Degré de dispersité et frottement interne. Z. Koll., t. 8, p. 73-80 (1911).

Young, F.-B. Sur les phénomènes critiques de l'éther. Ph. Mag., t. 20, p. 793-828 (1910).

Young, S.-W. Excitant mécanique de la cristallisation dans des liquides refroidis. Am. Soc., t. 33, p. 148-162 (1911). Stanford.

Zacharias, P. Les colorants et la chimie des colloïdes. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 284-288 (1910).

Digitized by Google

Zsigmondi, R. Sur la dialyse de l'acide silicique colloïdal. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 7-12 (1910). Gœttingue.

Voir aussi dans Electrochimie : Robertson, Roselbrugh et Miller, Walton, White et Jones; dans Thermochimie : Campetti; dans Radiochimie : Rankine; dans Mécanique chimique : Calcagni, Cameron et Bell, Deakin et Wilsmore, Estrup, Evans, Guglielmo, Irvine et Hind, Knight et Rich, Luff et Perkin, Mc Kenzie et Clough, Perkin.

II. Electrochimie.

Besson, A. et Fournier, L. Réduction du chlorure de phosphoryle par l'hydrogène sous l'influence de l'effluve électrique. C. R., t. 151, p. 876-878 (1910).

Beutner, R. Quelques recherches sur les éléments à gaz à haute température. Z. El. ch., t. 17, p. 91-93 (1911). Carlsruhe.

Bjerrum, N. Sur la validité de la formule de Planck relative au potentiel de diffusion. Z. El. ch., t. 17, p. 58-61 (1911). Copenhague.

Block, D.-J. Une nouvelle pile secondaire. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 18, p. 79-81 (1910). Chicago.

Bowden, R.-C. Etudes de la constitution du savon en solution; conductibilité électrique des solutions de stéarate de sodium. Soc., t. 99, p. 191-195 (1911). Bristol. M.

Brown, O.-W. et Bowers, W.-G. La self décharge des accumulateurs de Planté et de Faure. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 18, p. 69-77 (1910). Univ. d'Indiana.

Bruylants, P. Sur la séparation électrolytique du nickel et du cobalt. Bl. Belg., t. 24, p. 367-372 (1910).

Carvallo, J. Purification électrique et conductibilité électrique de l'anhydride sulfureux liquéfié. C. R., t. 151, p. 717-719 (1910).

Cohen, E. et Ginnecken, P. van. L'amalgame de zinc et l'élément normal de Clark. Z. ph. Ch., t. 75, p. 487-493 (1910). Utrecht.

De Heen, P. Sur les propriétés permanentes acquises par la matière après le passage du courant. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 540-546.

Dœltor, C. La conductibilité électrique dans les cristaux aux températures élevées. M., t. 31, p. 493-556 (1910).

Dushman, S. Anodes de cuivre en solution de chlorures. J. ph. Ch., t. 14, p. 885-908 (1910). Toronto.

Einstein, A. Remarque sur un article : « Nouvelle détermination des dimensions moléculaires. » W., t. 34, p. 591-592 (1911). Zurich.

Falk, K.-G. Expériences de transport sur le sulfate de thallium et le nitrate de plomb. Am. Soc., t. 32, p. 1555-1571 (1910). Boston.

Fichter, F. et Sjöstedt, Ph. Oxydation électrolytique des sulfures aromatiques. B., t. 43, p. 3422-3429 (1910). Bâle.

Ginnecken, P. van. Le sulfate mercureux comme dépolarisateur dans les éléments Weston et Clark. Z. ph. Ch., t. 75, p. 687-709 (1911). Utrecht.

Guglielmo, G. Sur le siège de la force électromotrice des couples voltaïques. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 496-501 (1910).

Guglielmo, G. Sur la valeur des composants de la force électromotrice des couples voltaïques. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 572-577 (1910).

Hambuechen, C. Applications pratiques des phénomènes de survoltage. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 18, p. 91-95 (1910).

Hughes, J.-S. et Withrow, J.-R. Caractères des dépôts d'argent dans différents électrolytes. Am. Soc., t. 32, p. 1571-1576 (1910). Columbus.

Jellinek, K. Sur le potentiel électrolytique de réduction des hydrosulfites. Z. El. ch., t. 17, p. 157-176 (1911). Danzig.

Digitized by Google

Kahlenberg, L. Sur la basicité relative des métaux démontrée par la faculté de se remplacer l'un l'autre dans des composés chimiques. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 18, p. 103-107 (1910). Madison.

Kernbaum, M. Décomposition de l'eau par l'aigrette. Ra., t. 7, p. 275-278 (1910). Paris.

Klingelfuss, F. Le potentiel de l'étincelle et la force électromotrice des oscillations amorties d'une bobine, dans les décharges au travers de résistance gazeuse. Verh. der Naturfors. Gesellschaft in Basel, t. 21, p. 51-63 (1910). Bâle.

Köster, J. La séparation du chrome métallique dans la détermination électrolytique du manganèse d'après Engels. Z. El. ch., t. 17, p. 57-58 (1911).

Lamb, A.-B. Potentiel du fer calculé au moyen de mesures d'équilibre. Am. Soc., t. 32, p. 1214-1220 (1910). New-York. M. T.

Luterbacher, J. Influence de la force électromotrice sur la résistance électrique du sélénium. W., t. 33, p. 1392-1412 (1910). Berne.

Liesegang, R.-E. Utilisation de la gelée de tournesol pour les recherches électrolytiques. El. ch. Z., t. 17, p. 241-244 (1910).

Losanitsch, S. Sur les électrosynthèses. B., t. 44, p. 312-315 (1911).

Müller, E. Sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Revue. Z. El. ch., t. 16, p. 1005-1013 (1910). Stuttgart.

Patten, H. et Mott, W.-R. Sur l'électrolyse de quelques cyanures. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 18, p. 83-89 (1910).

Pissarjevski, L. et Chapovalenko, A. L'électroconductibilité du KBr et du $KAg(CN)_2$ dans les mélanges de glycérine avec les alcools. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1589-1596 (1910).

Plotnikov, V. Conductibilité électrique des solutions non aqueuses : $AlBr_3$ et $C_6H_5NO_2$. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1589-1596 (1910).

Reichinstein, D. La capacité de charge des éléments galvaniques. Z. El. ch., t. 17, p. 85-90 (1911). Zurich.

Renouf, E. Fixation industrielle de l'azote. Revue. Am., t. 44, p. 543-555 (1910).

Reychler, A. L'électrophorèse du noir de fumée. Bl. Belg., t. 24, p. 345-354 (1910) et t. 25, p. 81-85 (1911).

Richardson, O.-W. Thermions positifs émis par les sels des métaux alcalins. Ph. Rev., t. 31, p. 608-609 (1910). Princeton.

Robertson, T.-B. Etudes sur l'électrochimie des protéines. II. Dissociation des solutions des caséinates basiques des terres alcalines. J. ph. Ch, t. 14, p. 601-611 (1910). Univ. de Californie. M. S.

Rosebrugh, T.-R. et Miller, W.-L. Théorie mathématique des changements de concentration à l'électrode produits par diffusion et par réaction chimique. J. ph. Ch., t. 14, p. 816-884 (1910). Toronto. M. S.

Rottgardt, K. La chute cathodique dans l'argon (air, oxygène, hydrogène) et le système périodique des éléments. W., t. 33, p. 1161-1194 (1910). Berlin.

Russo, C. Vitesse de dissolution anodique du nickel dans H_2SO_4. G., t. 40 (II), p. 491-508 (1910). Pise.

Russo, C. Comparaison de la vitesse de dissolution et de la polarisation anodique du nickel dans H_2SO_4. G., t. 40 (II), p. 508-519 (1910). Pise.

Sabatier, P. Sur un procédé pour faire réagir deux corps dans l'arc électrique. C. R., t. 151, p. 1328 (1910).

Sachanov, A. L'électroconductibilité des solutions dans les éthers-sels. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1363-1370 (1910).

Salmon, E. Sur un procédé pour faire réagir deux corps dans l'arc électrique. C. R., t. 151, p. 1057-1058 (1910).

Salom, P.-G. Evolution de l'accumulateur au plomb. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 18. p. 51-68 (1910).

Digitized by Google

Schoch, E.-P. Potentiel de l'électrode d'oxygène. J. ph. Ch., t. 14, p. 665-677 (1910).

Sosman, R.-B. Thermo-élément au platine-rhodium de 0° à 1755°. Am. J. Sc., t. 30, p. 1-15 (1910). Washington.

Spring, W. Quelques remarques au sujet du travail de M. A. Reychler sur l'électrophorèse du noir de fumée. Bl. Belg., t. 24, p. 416-420 (1910). Liège.

Tolman, R.-C. Force électromotrice produite en solution par l'action centrifuge. Am. Soc., t. 33, p. 121-147 (1911). Ann Arbor.

Van Erp, H. Appareil maniable pour démontrer, dans les cours de chimie, la production, au moyen de l'arc électrique, de composés oxygénés provenant des gaz de l'atmosphère. R., t. 29, p. 447-452 (1910). Haarlem.

Voisin, J. Etude sur le chrome électrolytique. Rev. Mét., t. 7, p. 1137-1148 (1910).

Walton, J.-E. Cristallisation à travers des diaphragmes poreux. Tr. Am. El. Ch. Soc., t. 18, p. 109-111 (1910). Madison. S.

West, A.-P. et Jones, H.-C. Conductibilité, dissociation et coefficients de température de la conductibilité à 35°, 50° et 65° de solutions aqueuses d'un certain nombre de sels. Am., t. 44, p. 508-544 (1910). John Hopkins Univ.

White, G.-F. et Jones, H.-C. Conductibilité et dissociation des acides organiques en solutions aqueuses à différentes températures. Am., t. 44, p. 159-199 (1910). John Hopkins. M. S.

Zennek, J. Sur l'utilisation de l'azote atmosphérique à l'aide de l'arc électrique. Ph. Z., t. 11, p. 1228-1233 (1910).

Voir aussi dans Stoechiométrie : Friderich ; dans Thermochimie : Pollitzer ; dans Photochimie : Pohl et Pringsheim ; dans Mécanique chimique : Broniewski, Erlwein, Worth et Beutner.

III. Thermochimie.

Bone, W.-A. Rapport sur la combustion des gaz. Ch. N., t. 102, p. 259-262, 271-273, 284-286, 297-298, 309-311, 323-325 (1910).

Campetti, A. Mesures et nouveaux appareils relatifs aux phénomènes thermiques. Revue. Cim., t. 20, p. 455-462 (1910). S.

Hering, C. Méthode de détermination des conductibilités thermiques. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 18, p. 213-233 (1910). Philadelphie.

Knudsen, M. Pression moléculaire thermique des gaz dans des tubes. W., t. 33, p. 1435-1448 (1910). Copenhague.

Mathews, J.-H. et Germann, A.-F.-O. Emploi d'un flacon de Dewar pour la mesure des chaleurs de neutralisation. J. ph. Ch., t. 15, p. 73-82 (1911). Madison.

Mills, J.-E. et Mc Rae, D. Chaleur spécifique du benzène liquide et de sa vapeur saturée. J. ph. Ch., t. 14, p. 797-805 (1910).

Mills, J.-E. et Mc Rae, D. Chaleur spécifique du tétrachlorure de carbone et de sa vapeur saturée. J. ph. Ch., t. 15, p. 54-66 (1911). Univ. de la Caroline du Nord.

Pollitzer, F. Détermination des chaleurs spécifiques aux basses températures et l'utilisation de ces chiffres pour le calcul des forces électromotrices. Z. El. ch., t. 17, p. 5-14 (1911). Berlin. M. E.

Richardson, O.-W. Thermions positifs émis par les sulfates alcalins. Ph. Mag., t. 20, p. 981-999 (1910). Princeton.

Richardson, O.-W. Thermions positifs émis par les sels des métaux alcalins. Ph. Mag., t. 20, p. 999-1000 (1910). Princeton.

Digitized by Google

Roesler, H.-A. Frottement dans la bombe calorimétrique. Ch. N., t. 103, p. 23-(1911).

Smoluchowski, M.-S. Quelques remarques sur la conductibilité de la chaleur à travers des gaz raréfiés. Ph. Mag., t. 21, p. 11-14 (1911). Lemberg.

Snyder, F.-T. Perte de chaleur à travers des parois d'un four. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 18, p. 235-253 (1910).

Soddy, F. et Berry, A.-J. Conductibilité de la chaleur à travers des gaz raréfiés. II. Pr. R. Soc., t. 84, p. 576-585 (1911). Glasgow.

White, W.-P. Une épreuve de précision calorimétrique. Ph. Rev., t. 21, p. 686-701 (1910). Washington.

White, W.-P. Quelques appareils calorimétriques. Ph. Rev., t. 21, p. 670-685 (1910). Washington.

Voir aussi dans Stoechiométrie : Berger; dans Electrochimie : Lamb.

IV. Radiochimie.

Allen, S.-J. Sur la radiation secondaire β des solides et des liquides. Ph. Rev., t. 32, p. 201-210 (1911). Cincinnati.

Auer v. Welsbach, C. Etude chimique des résidus de l'obtention du radium contenant de l'actinium. M., t. 31, p. 1159-1202 (1910).

Bayer, O. v. et Hahn, O. Lignes spectrales magnétiques des rayons β. Ph. Z., t. 11, p. 488-492 (1910). Berlin.

Blanquies, L. Recherches sur les constituants de l'activité induite de l'actinium. Ra., t. 7, p. 159-162 (1910).

Bloch, L. Sur les ions et les particules neutres présents dans certains gaz récemment préparés. Ra., t. 7, p. 354-362 (1910). Paris.

Bloch, L. Recherches sur les actions chimiques et l'ionisation par barbotage. A. ch., t. 22, p. 370-417 (1911).

Boltwood, B.-B. Rapport sur la séparation de l'ionium et de l'actinium de certains résidus et production d'hélium par l'ionium. Pr. R. Soc., t. 85, p. 77-81 (1911). Manchester.

Boyle, R. Absorption et adsorption des émanations radioactives. Ra., t. 7, p. 200-204 (1910). Manchester et Montréal.

Broglie, de et Brizard, L. Sur la radiation du sulfate de quinine, ionisation et luminescence. C. R., t. 152, p. 136-138 (1911).

Broglie, M. de et Brizard, L. Contribution à l'étude de l'ionisation des gaz en présence des réactions chimiques. Ra., t. 7, p. 164-169 (1910).

Curie, Mme. Préparation des sels de radium purs. Z. ang., t. 24, p. 343-345 (1911). Paris.

Doelter, C. et Sirk, H. Sur les influences différentes des rayons α, β et γ sur les couleurs des corps solides. M., t. 31, p. 1057-1066 (1910). Vienne.

Duane, W. Sur une méthode d'enregistrement des particules α. Ra., t. 7, p. 196-198 (1910). Paris.

Duane, W. Le dégagement de chaleur des corps radioactifs. Ra., t. 7, p. 260-265 (1910). Paris.

Duane, W. et Laborde, A. Sur les mesures quantitatives de l'émanation du radium. Ra., t. 7, p. 162-164 (1910). Paris.

Elster, J. et Geitel, H. Remarques sur la nature des couches colorées formées par les décharges électriques agissant sur les métaux alcalins dans les tubes vides. Ph. Z., t. 11, p. 1082-1083 (1910).

Digitized by Google

Eve, A.-S. Ionisation de l'atmosphère due à la matière radioactive. Ph. Mag., t. 21, p. 26-40 (1911).

Fletcher, A.-L. Radioactivité du granit de Leinster. Ph. Mag., t. 21, p. 102-111 (1911). Dublin.

Geiger, H. Nouvelles recherches sur les rayons α. Ph. Z., t. 11, p. 676-695 (1910). Manchester.

Geiger, H. Sur l'ionisation produite par une particule α. Relations entre l'ionisation et l'absorption. Ra., t. 7, p. 136-141 (1910). Manchester.

Gray, R.-W. et Ramsay, Sir W. La densité du niton (émanation du radium) et la théorie de la désintégration. Pr. R. Soc., t. 84, p. 536-550 (1911). Londres.

Gray, J.-A. et Wilson, W. Hétérogénéité des rayons β provenant d'une couche épaisse de radium E. Ph. Mag., t. 20, p. 870-875 (1910). Manchester.

Hahn, O. Sur les phénomènes du choc en retour radioactif. Jahrb. St., t. 7, p. 296-312 (1910).

Hahn, O. et Meitner, L. Une nouvelle radiation β chez le thorium X. Analogies dans les séries de l'uranium et du thorium. Ph. Z., t. 11, p. 493-497 (1910). Berlin.

Henriot, E. Sur les rayons émis par les sels des métaux de la famille du potassium. Ra., t. 7 p. 169-171 (1910). Paris.

Herchfinkel, H. Sur le radioplomb. Ra., t. 7, p. 198-200 (1910). Paris.

Horton, F. Sur l'émission de rayons positifs par les composés du phosphore chauffés. Ra., t. 7, p. 149-151 (1910). Cambridge.

Johnson, A.-R. Electrochimie du polonium et d'autres éléments radioactifs. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 18, p. 165-170 (1910).

Jorrissen, W.-P. et Woudstra, H.-W. Action des rayons du radium sur les colloïdes. Z. Koll., t. 8, p. 8-11 (1911). Leyde et Helder.

Klingelfuss, F. Changement de la dureté des rayons Röntgen par la tension électrique. Verh. der Deuts. Röntgen-Gesellschaft, t. 5, p. 1-8 (1910). Bâle.

Kolowrat, L. Sur la précipitation lente du sulfate de radium. Ra., t. 7, p. 157-159 (1910). Paris.

Kolowrat, L. Sur le dégagement de l'émanation par les sels de radium. Ra., t. 7, p. 266-269 (1910).

Kolowrat, L. Sur les rayons β du radium à son minimum d'activité. Ra., t. 7, p. 269-275 (1910). Paris.

Kovarik, A.-F. Absorption et réflexion des particules β par la matière. Ph. Mag., t. 20, p. 849-866 (1910). Manchester.

Kovarik, A.-F. Sur la réflexion des particules β homogènes de différentes vitesses. Ph. Mag., t. 20, p. 866-870 (1910). Manchester.

Laborde, A. Sur la condensation de l'émanation du radium. Ra., t. 7, p. 294-295 (1910). Paris.

Laby, T. Tables des constantes de l'ionisation et de la radioactivité. Ra., t. 7, p. 189-196 (1910). Wellington.

Makower, W. et Evans, E.-J. La déflexion par un champ magnétique du radium B en retour du radium A. Ph. Mag., t. 20, p. 882-886 (1910).

Marckwald, W. Mésothorium. Ch. N., t. 103, p. 13 (1911) et B., t. 43, p. 3420-3422 (1910). Berlin.

Millikan, R. Obtention d'un ion isolé, mesure précise de sa charge; correction de la loi de Stokes. Ra., t. 7, p. 345-350 (1910). Chicago.

Mitchell, H. Note sur les rapports que les quantités de substances en équilibre radioactif ont entre elles. Ph. Mag., t. 21, p. 40-42 (1911). Dundee.

Moulin, M. La recombinaison des ions produits dans les gaz par les rayons α. Ra., t. 7, p. 350-354 (1910). Paris.

Digitized by Google

Moulin, M. Recherches sur l'ionisation produite par les rayons α. A. ch., t. 21, p. 550-568 (1910) et t. 22, p. 26-107 (1911).

Müller, W.-J. Notice sur la radioactivité de l'eau de fontaine de Mulhouse. Ph. Z., t. 11, p. 545-547 (1910). Mulhouse.

Nasini, R. et Levi, M. Sur la radioactivité des minéraux italiens. G., t. 40 (II), p. 101-122 (1910). Pise.

Niederstadt. Radioactivité des sources minérales. El. ch. Z., t. 17, p. 219-220 (1910).

Perman, E.-P. Action directe du radium sur l'ammoniaque. Soc., t. 99, p. 132-135 (1911). Cardiff.

Piutti, A. L'hélium dans l'air de Naples et du Vésuve. Ra., t. 7, p. 142-146 (1910).

Piutti, A. Sur les minéraux non radioactifs contenant de l'hélium. Ra., t. 7, p. 146-148 (1910).

Piutti, A. L'hélium dans les minéraux récents. Ra., t. 7, p. 178-180 (1910). Naples.

Ramsay, W. et Gray, R. La densité de l'émanation du radium. A. ch., t. 21, p. 145-148 (1910). Londres.

Rankine, A.-O. Sur la relation entre la viscosité et le poids atomique; application au cas de l'émanation du radium. Ph. Mag., t. 21, p. 45-53 (1911). Londres. S.

Rossi, P. L'équilibre radioactif dans la cotunnite du Vésuve. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 578-583 (1910). Naples.

Russ, S. et Makower, W. La déflexion par un champ électrostatique de radium B en retour du radium A. Ph. Mag., t. 20, p. 875-882 (1910).

Russell, A.-S. et Soddy, E. Les rayons γ du thorium et de l'actinium. Ph. Mag., t. 21, p. 130-154 (1911). Glasgow.

Sarasin, Ed. et Tommasina, T. Action de faibles élévations de température sur la radioactivité induite. C. R., t. 152, p. 434-436 (1911).

Schmidt, H. et Cermak, P. Sur l'influence de la température sur les transformations des substances radioactives. Ph. Z., t. 11, p. 793-800 (1910). Giessen.

Schweidler, E. v. La question de la nature des rayons γ. Ph. Z., t. 11, p. 614-619 (1910).

Soddy, F. Essais pour évaluer la période de l'ionium. Ra., t. 7, p. 295-300 (1910). Glasgow.

Soddy, F. La chimie du mésothorium. Soc., t. 99, p. 72-83 (1911). Glasgow.

Szilard, B. Sur les réactions chimiques des éléments radioactifs. Ra., t. 7, p. 366-372 (1910). Paris.

Wertenstein, L. Sur la projection du radium B. Ra., t. 7, p. 288-294 (1910). Paris.

Wulf, Th. Sur le rayonnement très pénétrant observé dans l'air et l'origine de ce rayonnement. Ra., t. 7, p. 171-178 (1910). Fauquemont.

V. Photochimie.

Becquerel, J. Sur la durée de la phosphorescence des sels d'uranyle. C. R., t. 152, p. 511-513 (1911).

Berthelot, D. et Gaudechon, H. Principaux types de photolyse des composés organiques par les rayons ultra-violets. C. R., t. 151, p. 1349-1352 (1910).

Berthelot, D. et Gaudechon, H. Photolyse des acides à fonction complexe par les rayons ultra-violets. Action des sels d'uranium comme catalyseurs lumineux. C. R., t. 152, p. 262-265 (1911).

Digitized by Google

Berthelot, D. et Gaudechon, H. Action comparée des rayons ultra-violets sur les composés organiques à structure linéaire et à structure cyclique. Etude des sels minéraux en solution aqueuse. C. R., t. 152, p. 376-378 (1911).

Berthelot, D. et Gaudechon, H. La nitrification par les rayons ultra-violets. C. R., t. 152, p. 522-524 (1911).

Brown, F. Piles de haute sensibilité au sélénium. Ph. Z., t. 11, p. 481-482 (1910). Jowa City.

Brown, F. Une nouvelle propriété électrolumineuse du sélénium. Ph. Z., t. 11, p. 482-483 (1910). Jowa City.

Bruninghaus, L. Recherches sur la phosphorescence. A. ch., t. 21, p. 210-283 (1910).

Claude, G. Sur les tubes luminescents au néon. C. R., t. 151, p. 1122-1124 (1910).

De Heen, P. Interprétation de l'image latente dans la théorie ionique. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 546-552.

Guntz, A. et Minguin, J. Contribution à l'étude des radiations ultra-violettes. C. R., t. 152, p. 372-373 (1911).

Kowalski, J. de. La phosphorescence progressive aux basses températures. C. R., t. 151, p. 810-812 (1910).

Kowalski, J. de et Dzierzbicki, J. de. Sur le spectre de phosphorescence progressive des composés organiques aux basses températures. C. R., t. 151, p. 943-946 (1910).

Plotnikow, J. Etudes photochimiques. Oxydation de l'iodoforme par l'oxygène. Z. ph. Ch., t. 75, p. 385-404 (1910). Moscou.

Paterno, E. et Chieffi, G. Synthèses organiques par la lumière. Action des acides et des éthers sur la benzophénone. G., t. 40 (II), p. 321-332 (1910). Rome.

Paterno, E. et Forli-Forti, G. Synthèses organiques par la lumière. Sur le produit de l'action sur la benzophénone et l'acétate de benzyle. G., t. 40 (II), p. 332-342 (1910). Rome.

Pohl, R. et Pringsheim, P. Effet photoélectrique normal et sélectif. Ph. Mag., t. 21, p. 155-161 (1911). Berlin. E.

Stœrmer, R. Sur la transformation des stéréoisomères stables en isomères labiles par la lumière ultra-violette. B., t. 44, p. 637-668 (1911). Rostock.

Strong, W.-W. Rapport sur la constitution chimique et l'absorption de la lumière. Ch. N., t. 103, p. 46-48, 55-56, 64-65, 75-77 (1911).

Tian, M. Sur la nature de la décomposition de l'eau oxygénée produite par la lumière. C. R., t. 151, p. 1040-1042 (1910).

Trivelli, A.-P.-H. Loi d'Ostwald sur les stades de transformation et la décomposition photochimique des haloïdes d'argent. Z. w. phot., t. 9, p. 185-187 (1911).

Trivelli, A.-P.-H. Sur la nature de la substance B de Schaum. Z. w. phot., t. 9, p. 187-193 (1911). Scheveningen.

Wesendonk, K. v. Sur la thermodynamique des processus photochimiques. Ph. Z., t. 11, p. 761-763 (1910).

Voir aussi dans Stoechiométrie : Kowalski et Dzierzbicki.

VI. Mécanique chimique.

Austin, P.-C. Interaction du nitrate d'argent et du persulfate de potassium. Soc., t. 99, p. 262-266 (1911). Reading.

Balareff, D. Sur les produits qui prennent naissance dans la dissolution du pentoxyde de phosphore dans l'eau. Z. an. Ch., t. 69, p. 215-216 (1910). Roustchouk.

Digitized by Google

Banerjee, M. Recherches sur les causes des différences dans l'action du sodium et du potassium sur l'eau. Ch. N., t. 102, p. 319-320 (1910). Calcutta.

Barbieri, G.-A. Formes d'hydratation labile fixée au moyen d'une base organique. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 584-590 (1910). Ferrare.

Barbieri, G.-A. Sur les arséniates de thorium. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 642-645 (1910). Munich.

Barbieri, G.-A. Sur les molybdates complexes des terres rares. R. A. L., t. 20, 1er sem., p. 18-21 (1911). Ferrare.

Barbieri, G.-A. et Pampanini. G. Contribution à la connaissance des ferriamines. R. A. L., t. 19, 2me sem., p 591-594 (1910). Ferrare.

Barlow, W.-E. Alliages binaires et ternaires de cadmium, de bismuth et de plomb. Am. Soc., t. 32, p. 1390-1412 (1910). Blacksburg.

Barre, M. Sur les sulfates doubles formés par les sulfates de lanthane et de cérium avec les sulfates alcalins. C. R., t. 151, p. 871-873 (1910).

Benedicks, C. Synthèse du fer météorique. Rev. Mét., t. 8, p. 85-107 (1911). Upsal.

Benedicks, C. Systèmes colloïdes solides en métallographie. Z. Koll., t. 7, p. 290-299 (1910). Upsal.

Bornemann, K. Sur quelques propriétés générales des diagrammes d'état des systèmes binaires. Met., t. 7, p. 740-747 (1910). Aix-la-Chapelle.

Böseken, J. L'action catalytique. Comparaison de l'action de quelques catalysateurs. R., t. 29, p. 330-339 (1910). Delft.

Böseken, J. Quelques remarques sur la catalyse. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 386-392 (1910).

Boselli, J. Vitesses de réaction dans les systèmes hétérogènes. C. R., t. 152, p. 256-259 (1911).

Boselli, J. Vitesses de réactions dans les systèmes gaz-liquides. C. R., t. 152, p. 374-376 (1911).

Boyle, R.-W. Volatilisation de l'émanation du radium à basses températures. Ph. Mag., t. 20, p. 955-966 (1910). Manchester.

Bray, W.-C. et Mac Kay, G.-M.-J. Equilibre entre l'iodure cuivreux solide et des solutions aqueuses contenant un sel cuivrique et de l'iode. Am. Soc., t. 32, p. 1207-1214 (1910). Boston.

Bridgman, P.-W. Action du mercure sur l'acier sous de hautes pressions. Ph. Rev., t. 21, p. 606 (1910).

Briner, E. et Wrocksynski, A. Réactions chimiques dans les systèmes gazeux fortement comprimés. J. Ch. phys., t. 9, p. 105-142 (1911). Genève.

Broniewski, W. Sur les propriétés électriques des alliages aluminium-magnésium. C. R., t. 152, p. 85-87 (1911). E.

Calcagni, G. Sur le lactate de beryllium. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 229-233 (1910). Rome. S.

Calcagni, G. et Mancini, G. Sulfates anhydres. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 422-427 (1910). Rome.

Cameron, F.-K. et J.-M. Bell. Les phosphates de calcium. Am. Soc., t. 32, p. 869-873 (1910). Washington. S.

Cesàro, G. Sur la Nesquéhonite. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 749-768. Liège.

Chapman, D.-L. et Jones, H.-E. Décomposition homogène de l'ozone en présence de l'oxygène et d'autres gaz. Soc., t. 97, p. 2463-2477 (1910).

Charpy, G. Sur le rôle du carbone et de l'oxyde de carbone dans les réactions métallurgiques. Rev. Mét., t. 7, p. 962-964 (1910). Montluçon.

Chauvenet, E. Sur un mode général de préparation des chlorures anhydres. C. R., t. 152, p. 87-89 (1911).

Digitized by Google

Cohen, E. Thermodynamique des éléments normaux. Z. ph. Ch., t. 76, p. 75-78 (1911). Utrecht.

Cohen, E. Recherches physico-chimiques sur les maladies contagieuses des métaux. El. ch. Z., t. 17, p. 216-219, 248-250 et 277-279 (1911).

Cohen, J.-B., Dawson, H.-M., Blockey, J.-R. et Woodmansey, A. Chloruration du toluène. Soc., t. 97, p. 1623-1636 (1910). Leeds.

Dawson, H.-M. Activité des acides comme catalyseurs en relation avec la nature du milieu dissolvant. Soc., t. 99, p. 1-10 (1911). Leeds.

Dawson, H.-M. et Wheateley, R. Réactivité des cétones en présence de l'iode et rapports des changements de tautomérie. Soc., t. 97, p. 2048-2054 (1910). Leeds.

Deakin, S. et Wilsmore, N.-T.-M. Quelques réactions du cétène. Combinaison avec l'acide cyanhydrique. Soc., t. 97, p. 1968-1978 (1910). Londres. S.

Derick, C.-G. Réarrangement moléculaire des composés du carbone. Am. Soc., t. 32, p. 1333-1350 (1910).

Doelter, C. Sur la transformation des corps amorphes en corps cristallins. Z. Koll., t. 7, p. 86-92 (1910).

Donnan, F.-G. et Potts, H.-E. Cinétique de la réaction entre les sels d'argent et les iodures aliphatiques. Soc., t. 97, p. 1882-1895 (1910).

Enfield, R.-R. Réduction de l'acide chlorique. Soc., t. 97, p. 2441-2450 (1910). Cambridge.

Erlwein, G., Warth, C. et Beutner, R. Décomposition du carbure de calcium par la chaleur. Z. El. ch., t. 17, p. 177-178 (1911). Berlin. E.

Estrup, K. Quelques essais d'adsorption avec degré varié de dispersité du corps adsorbant. Z. Koll., t. 7, p. 299-301 (1910). Copenhague. S.

Evans, W.-C. La distillation des mélanges des substances énantiomorphes. Soc., t. 97, p. 2233-2237 (1910). Cambridge. S.

Falk, K.-G. et Nelson, J.-M. Conception électronique de la valence. Am. Soc., t. 32, p. 1637-1654 (1910). New-York.

Florance, D.-C.-H. Rayons primaires et secondaires. Ph. Mag., t. 20, p. 921-938 (1910). Manchester.

Fœrster, F. et Blich, J. Contributions à l'étude de l'action des gaz nitreux en présence de l'eau et des solutions aqueuses alcalines. Z. ang., t. 23, p. 2017-2025 (1910). Dresde.

Fokin, S. Sur la réduction catalytique des composés organiques non saturés. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1074-1077 (1910).

Freundlich, H. et Krestovnikoff, A. Cinétique de la transformation des chloralkylamines dans des combinaisons hétérocycliques. Z. ph. Ch., t. 76, p. 79-104 (1911). Leipzig.

Garver, M.-M. Transport et transformations de l'énergie avec applications à la théorie des solutions. J. ph. Ch., t. 15, p. 20-44 (1911).

Gay, L. Sur l'équilibre osmotique de deux phases fluides. C. R., t. 151, p. 754-756 (1910).

Girardet, M. Recherches sur la dissociation des chlorures ferreux ammoniacaux et la formation de l'azoture de fer. Bl., t. 7, p. 1028-1034 (1910). Nancy.

Gorbov, A. Sur la formule chimique de quelques eutectiques. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 44, p. 1517-1530 (1910).

Green, L. et Masson, O. Dynamique de la décomposition de l'acide persulfurique et de ses sels en solution aqueuse. Soc., t. 97, p. 2083-2099 (1910). Melbourne.

Grumell, E.-S. Observations comparées entre la vitesse des réactions et la fluidité du milieu. J. ch. phys., t. 9, p. 143-159 (1911). Genève.

Digitized by Google

Guglielmo, G. Sur la condition d'équilibre entre une solution diluée et le dissolvant pur séparés par un diaphragme semiperméable ou par la vapeur du dissolvant. Cim., t. 20, p. 35-45 (1910). S.

Guillemin, G. et Delachanal, B. Recherche sur les gaz occlus contenus dans les alliages de cuivre. Rev. Mét., t. 8, p. 1-6 (1911).

Halla, F. Calcul thermodynamique des forces électromotrices. Z. El. ch., t. 17, p. 179-182 (1911). Berlin et Vienne.

Handovsky, H. Récents progrès dans la chimie expérimentale des albumines. Z. Koll., t. 7, p. 267-277 (1910). Vienne.

Hatfield, W.-H. Chimie physique de la précipitation du carbone libre des alliages du système fer carbone. Pr. R. Soc., t. 85, p. 1-13 (1911). Sheffield.

Heller, G. et Tischner, W. Sur la marche de la réaction de Sandmeyer. B., t. 44, p. 250-255 (1911). Leipzig.

Heyn, E. Sur la théorie de la formation du graphite dans les alliages du fer. Z. El. ch., t. 17, p. 182 (1911).

Hirniak, J. Sur la question des réactions périodiques. Z. ph. Ch., t. 75, p. 675-680 (1911). Leipzig.

Höber, R. Progrès effectués dans la connaissance des relations entre la chimie physique et la physiologie. Z. El. ch., t. 17, p. 145-152 (1911).

Hudson, C.-S. Inversion du sucre de canne par l'invertase. VI. Théorie sur l'influence des acides et des alcalis sur l'activité de l'invertase. Am. Soc., t. 32, p. 1220-1222 (1910).

Hudson, C.-S. et Paine, H.-S. Inversion du sucre de canne par l'invertase. VII. Action de l'alcool sur l'invertase. Am. Soc., t. 32, p. 1350-1357 (1910).

Ipatiew, W. Réactions catalytiques aux températures et pressions élevées. Deshydratation des alcools cycliques. Influence de corps étrangers sur l'activité des catalyseurs. B., t. 43, p. 3383-3392 (1910). St-Pétersbourg.

Ipatieff, V. Sur la déshydratation des alcools cycliques. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1552-1557 (1910).

Ipatieff, V. Influences des diverses substances sur l'activité du catalyseur. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1557-1563 (1910).

Ipatiew, W. Réactions catalytiques aux températures et pressions élevées. Hydrogénation des terpènes. B., t. 43, p. 3546-3553 (1910).

Ipatieff, V. Sur l'hydrogénation des terpènes. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1563-1575 (1910).

Irvine, J.-C. et Hynd, A. o-Carboxyanilides des sucres. Soc., t. 99, p. 161-168 (1911). Univ. de St-Andrews. S.

Irvine, J.-C., Mc Nicoll, D. et Hynd, A. Nouveaux dérivés de la d-glucosamine. Soc., t. 99, p. 250-261 (1911). Univ. de St-Andrews.

Jabloczynski, K. et Jablovski, St. Réactions dans les systèmes hétérogènes. Z. ph. Ch., t. 75, p. 503-509 (1910). Fribourg.

James, T.-C. Action des bases sur l'acide α-β-dibromobutyrique et sur ses esters. Soc., t. 97, p. 1565-1573 (1910). Aberystwyth.

James, C. et Pratt, L.-A. Nitrate basique d'Yttrium. Ch. N., t. 103, p. 42-44 (1911).

Jaroschy, S. Formation des dérivés acylés de la phénylhydrazine dans les solutions aqueuses. M., t. 31, p. 951-967 (1910). Prague.

Jeriomin, K. Théorie de la formation du graphite dans les alliages de fer. Z. El. ch., t. 17, p. 93-98 (1911). St-Pétersbourg.

Johnson, F. Influence des impuretés sur les propriétés du cuivre. Met. ch. Eng., t. 8, p. 570-575 (1910).

Jones, J. Transformation des nitramines et substances voisines et ses relations

Digitized by Google

avec la substitution dans les dérivés du benzène. Ch. N., t. 102, p. 203-205 et p. 214-216 (1910).

Jones, H.-C. et Strong, W.-W. Oxydation sélective. Am., t. 45, p. 36-38 (1911). John Hopkins Univ.

Jonker, W.-P.-A. Chimie des colloïdes et loi des phases. Z. Koll., t. 8, p. 15-18 (1911). Goes (Hollande).

Jorissen, W.-P. Sur la corrosion des alliages de cuivre et de fer par l'eau aérée et salée et oxydation du cuivre à haute température. Z. ang., t. 33, p. 2305-2306 (1910). Leyde.

Joyner, R.-A. Amalgames contenant de l'argent et de l'étain. Soc., t. 99, p. 195-208 (1911). Bristol.

Kleeman, R. Sur l'attraction moléculaire. Ph. Mag., t. 20, p. 901-903 (1910). Cambridge.

Kleeman, R.-D. Constante d'attraction d'une molécule d'une substance et ses propriétés chimiques. Ph. Mag., t. 20, p. 905-921 (1910). Cambridge.

Kleeman, R.-D. Sur la constante d'attraction d'une molécule d'un composé et ses propriétés chimiques. Ch. N., t. 102, p. 167 (1910).

Kleeman, R.-D. Recherches sur les déterminations de la loi de l'attraction chimique entre des atomes à partir des constantes physiques. Ph. Mag., t. 21, p. 83-102 (1911). Londres.

Klein, D. Action de l'eau sur les réactions chimiques. Tr. Am. El. ch. Soc., t. 18, p. 113-116 (1910). Madison.

Klein, D. Influence des liquides organiques sur l'interaction de l'hydrogène sulfuré et du bioxyde de soufre. J. ph. Ch., t. 15, p. 1-19 (1911). Univ. de Wisconsin.

Klooster, S. van. Sur les propriétés des acides métaborique et métaphosphorique dans la fusion avec leurs sels alcalins. Z. an. Ch., t. 69, p. 122-134 (1910). Göttingue.

Klooster, S. van. Sur les systèmes binaires. Li_2O — SiO_2, Li_2SiO_3 — $ZnSiO_3$, $ZnSiO_3$ — Cd — SiO_2, Li_2SiO_3 — $LiBO_2$, Na_2SiO_3 — $NaBO_2$ et Na_2SiO_3 — Na_2WO_4. Z. an. Ch., t. 69, p. 135-157 (1910). Göttingue.

Knight, W.-A. et Rich, E.-M. Chlorures chromeux isomères. Soc., t. 99, p. 87-95 (1911). Bristol. S.

Kober, P.-A. et Marshall, J.-T. Phénolphtaléine et ses sels incolores. Am. Soc., t. 33, p. 59-70 (1911).

Kohnstamm, P. Sur l'allure des isobares dans les mélanges binaires. Arch. Néerl., t. 15, p. 193-233 (1910).

Kremann, R. Sur la cinétique de la formation de l'éther à partir de l'alcool et de l'acide sulfurique. M., t. 31, p. 671-685 (1910). Graz.

Kremann, R. Influence de la substitution dans les composants d'un équilibre binaire. M., t. 31, p. 843-853 (1910). Graz.

Kremann, R. Sur les équilibres binaires des 3 isomères nitroanilines. M., t. 31, p. 855-859 (1910). Graz.

Kremann, R. Sur la dynamique de la réaction entre l'alcool et l'acide sulfurique. M., t. 31, p. 1031-1038 (1910). Graz.

Kremann, R. et Neumann, H. Cinétique de la formation de l'acide méthylsulfurique et de l'éther diméthylique. M., t. 31, p. 1051-1056 (1910). Graz.

Laar, J. van. Sur les systèmes « simples » et « non simples » de la chimie thermodynamique. Z. ph. Ch., t. 76, p. 67-74 (1911). Haarlem.

Ladenburg, A. Sur l'application de la loi des phases aux combinaisons stéréoisomères et sur la reconnaissance des corps racémiques. B., t. 44, p. 676-680 (1911).

Laer, H. van. Nouvelles recherches sur la vitesse de saccharification de l'amidon. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 707-718. Gand.

Digitized by Google

Lambert, B. et Thomson, J.-C. Oxydation humide des métaux. Partie I. Rouille du fer. Soc., t. 97, p. 2426-2433 (1910). Oxford.

Lang, G. Influence du manganèse sur les propriétés du fer. Met., t. 8, p. 15-21 (1911)). Aix-la-Chapelle.

Lang, G. Influence du manganèse sur les propriétés de la fonte. Met., t. 8, p. 49-53 (1911). Aix-la-Chapelle.

Le Blanc, M. et Eschmann, M. Formation et décomposition de la cyanamide calcique. Z. El. ch., t. 17, p. 20-34 (1910). Leipzig.

Le Blanc, M. et Paschke, E. Sur la préparation de l'aldéhyde formique à partir de l'alcool méthylique par le procédé de contact. Z. El. ch., t. 17, p. 45-57 (1911). Leipzig.

Lœbe, R. Sur la constitution des alliages ternaires de plomb, d'étain et d'antimoine. Met., t. 8, p. 7-15 (1911). Berlin.

Lœbe, R. Sur la constitution des alliages ternaires de plomb, d'étain et d'antimoine. Met., t. 8, p. 33-49 (1911). Berlin.

Lowry, T.-M. et John, W.-T. Etudes d'isomérie dynamique. Partie XII. Equations pour deux changements consécutifs monomoléculaires. Soc., t. 97, p. 2634-2645 (1910). Londres.

Luff, B.-D.-W. et Perkin, W.-H. Expériences sur la synthèse des terpènes. Partie XV. Δ^3 m-menthénol et $\Delta^{3:8(9)}$ m-menthodiène. Soc., t. 97, p. 2147-2156 (1910). Manchester. S.

Manchot, W. Sur l'acide nitrosi-sulfoné probable de Raschig et la théorie du procédé des chambres de plomb. Z. ang., t. 23, p. 2113-2114 (1910). Würzburg.

Marcelin, R. Sur la mécanique des phénomènes irréversibles. C. R., t. 151, p. 1052-1055 (1910).

Marsh, J.-E. Phénomènes observés quand le mercuro-iodure de potassium se dissout dans l'éther et dans l'eau. Soc., t. 97, p. 2297-2308 (1910). Oxford.

Mc Intosh, D. Propriétés basiques de l'oxygène : composés avec le brome et l'iode. Am. Soc., t. 32, p. 1330-1333 (1910). Univ. de Mc Gill.

Mazzucchelli, A. Sur les complexes de l'acide molybdique. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 439-445 (1910). Rome.

Mc Intosh, D. Systèmes à deux composants. I. Acide étherbromhydrique, éther chloré et éther bromé. Am. Soc., t. 33, p. 71-75 (1911). Montréal.

Mc Kenzie, A. et Clough, G.-W. Expériences sur l'inversion de Walden. Partie VI. Transformation des acides α-hydroxy α-phénylpropionique en α-chloro α-phénylpropionique. Soc., t. 97, p. 2564-2570 (1910). S.

Meerburg, P. Le système ternaire sulfate de potasse-sulfate de cuivre-eau à 50°. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 356-361 (1910).

Mentchoutkine, B. Sur les combinaisons de $AlCl_3$ et de $AlBr_3$ avec l'acétophénone et la benzophénone. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1298-1307 (1910).

Mentchoutkine, B. Sur le système $AlBr_3 + C_2H_4Br_2$. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1308-1310 (1910).

Mentchoutkine, B. Sur les combinaisons de $AlCl_3$ et de $AlBr_3$ avec les chlorures d'acides. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 44, p. 1310-1318 (1910).

Müller, A. Sur la préparation de l'hydrosol de l'acide wolframique. Z. Koll., t. 8, p. 93-95 (1911). Fürstenwalde.

Muller, J. Sur la vitesse de décomposition de l'acide dithionique dissous. Bl., t. 9, p. 183-185 (1911).

Muller, J. Sur une catalyse en système homogène. Bl., t. 9, p. 185-188 (1911).

Nanty, M. Sur les équilibres entre le bicarbonate de potassium et le carbonate de magnésium trihydraté. C. R., t. 151, p. 1352-1354 (1910).

Neogi, P. et Adhicary, B. Réactions en présence du nickel. Z. an. Ch., t. 69, p. 209-215 (1910).

Digitized by Google

Nirdlinger, S. et Acree, S.-F. Sur le réarrangement des sels tautomères du 1,4-diphényl-5-thionurazol et du 1,4-diphényl-5-thiolurazol. Am., t. 44, p. 219-251 (1910). Baltimore.

Oechsner de Coninck, W. Quelques observations sur la dextrine. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 846-847. Montpellier.

Oechsner de Coninck, W. Action des hydracides sur l'amidon. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 848-849. Montpellier.

Ostromisslensky, J. Sur une nouvelle méthode d'analyse des combinaisons binaires reposant sur la loi d'action des masses. B., t. 44, p. 268-273 (1911). Moscou.

Oswald, M. Sur la pyrogénation de l'azotite d'argent. C. R., t. 152, p. 381-384 (1911).

Parravano, N. Le système ternaire argent-étain-plomb. R. A. L., t. 20, 1er sem., p. 170-172 (1911). Rome.

Parravano, N. et Viviani, E. Alliages ternaires de cuivre, d'antimoine et de bismuth. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 197-201 et p. 248-247 (1910).

Parsons, C.-L. et Corliss, H.-P. Equilibre dans le système : iodure de potassium, iode et alcool aqueux. Am. Soc., t. 32, p. 1367-1378 (1910). Durham.

Patten, H.-E. Action du quartz brisé sur les solutions de nitrate. J. ph. Ch., t. 14, p. 612-619 (1910).

Pavlov, N. Règle générale des phases et son application aux systèmes de la chimie capillaire. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1034-1061 (1910).

Pawlow, P. La base du théorème général pour les systèmes d'adsorption. Z. ph. Ch., t. 75, p. 552-554 (1910).

Peirce, G. Déviation de l'action du ferment de la loi monomoléculaire avec étude spéciale des estérases. Am. Soc., t. 32, p. 1517-1532 (1910). Berlin.

Pellini, G. et Quercigh, E. Les tellurures d'argent. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 415-421 (1910). Padoue.

Pellini, G. et Quercigh, E. Les tellurures d'or. R. A. L., t. 19, 2me sem., p. 445-449 (1910). Padoue.

Perkin, W.-H. Expériences sur la synthèse des terpènes. Partie XIV. Synthèse du d et l Δ^5 m-menthénol du dl Δ^4 m-menthénol et de leurs dérivés. Soc., t. 97, p. 2129-2147 (1910). Manchester. S.

Pickering, S.-U. Constitution des sels basiques. Soc., t. 97, p. 1851-1860 (1910). Harpenden.

Pissarjewski, L. et Litvin, J. L'influence du dissolvant sur la constante d'équilibre. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1062-1068 (1910).

Portevin, A. Application de la méthode d'analyse thermique aux alliages ternaires. Rev. Mét., t. 7, p. 1149-1157 (1910).

Portevin, A. Les alliages pseudo-binaires. Rev. Mét., t. 8, p. 7-37 (1911).

Rassenfosse, A. Sur une formation nouvelle de cuivre colloïdal. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 738-741. Liège.

Read, T.-F.-E. Action de la température sur l'équilibre $2\,CO \rightleftharpoons CO_2 + C$. Soc., t. 97, p. 2178-2189 (1910). Altofts.

Richarme, E. Déphosphoration du fer en présence du carbone. Rev. Mét., t. 7, p. 993-998 (1910). Tsaritsinsky-Zanod.

Rolla, L. Sur la dissociation des sels hydratés. R. A. L., t. 20, 1er sem., p. 112-119 (1911). Gênes.

Sabatier, P. et Mailhe, A. Ethérification directe par catalyse : préparation des éthers benzoïques. C. R., t. 152, p. 358-361 (1911).

Sabatier, P. et Mailhe, A. Ethérification et saponification directes par catalyse. C. R., t. 152, p. 494-496 (1911).

Digitized by Google

Schreinemakers, F.-A.-H. Le point de transformation des sels doubles. Arch. Néerl., t. 15, p. 396-407 (1911). Leyde.

Schreinemakers, F.-A.-H. Equilibres dans les systèmes quaternaires. IV. Le système sulfate de lithium-sulfate d'ammonium-sulfate ferreux et eau. Arch. Néerl., t. 15, p. 488-496 (1911). Leyde.

Schreinemakers, F.-A.-H. Sur l'élévation et l'abaissement du point de congélation. Arch. Néerl., t. 15, p. 408-410 (1911). Leyde.

Schreinemakers, F.-A.-H. et de Baat, W.-C. Le système eau-nitrate d'ammonium-nitrate d'argent. Arch. Néerl., t. 15, p. 411-416 (1911). Leyde.

Schreinemakers, F. et de Baat, Mlle W. Equilibres dans le système : chlorure de sodium-sulfate de soude-chlorure de cuivre-sulfate de cuivre-eau. Gedenkboek aan van Bemmelen, p. 361-368 (1910).

Sebor, J. Remarque sur la loi de dilution d'Ostwald. Z. ph. Ch., t. 75, p. 685-686 (1911). Prague.

Senderens, J. Cétones dérivées des acides toluiques, ortho, méta et para. C. R., t. 152, p. 90-91 (1911).

Senderens, J. Cétones dérivées de l'acide phénylpropionique. C. R., t. 152, p. 384-386 (1911).

Senter, G. Réactivité des halogènes dans les composés organiques. Partie V. Intéraction des esters des acides gras bromo-substitués avec le nitrate d'argent en solution alcoolique. Soc., t. 99, p. 95-103 (1911). Londres.

Skita, A. et Ritter, H. Réductions catalytiques. B., t. 43, p. 3393-3399 (1910). Carlsruhe.

Skita, A. et Ritter, H. Sur la réduction de Sabatier. B., t. 43, p. 668-676 (1911). Carlsruhe.

Spitalsky, E. Sur la catalyse du peroxyde d'hydrogène. B., t. 43, p. 3187-3201 (1910). Moscou.

Spitalsky, E. Sur la catalyse par l'acide chromique et ses sels. Z. an., t. 69, p. 179-208 (1910). Moscou.

Spitalsky, E. Sur la décomposition catalytique de H_2O_2 dans un milieu homogène. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1065-1158 (1910).

Steele, B.-D. et Bagster, L.-S. Mélanges binaires de quelques gaz liquéfiés. Soc., t. 97, p. 2607-2620 (1910). Melbourne.

Sudborough, J.-J. et Beard, S.-H. Composés d'addition des phénols et des éthers du phénol avec des dérivés aromatiques polynitrés. Soc., t. 99, p. 209-217 (1911). Aberystwyth.

Sudborough, J.-J. et Thomas, J. Addition du brome aux composés non saturés. Partie II. Soc., t. 97, p. 2450-2453 (1910). Aberystwyth.

Taffanel, J. Sur les explosifs de sûreté employés dans les mines. C. R., t. 151, p. 873-876 (1910).

Tchelniseff, V. et Konovaloff, V. Action du milieu sur la formation des dibromides oxoniens des éthers. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1614-1631 (1910).

Thompson, M. de K. et Lombard, R.-H. Equilibre du système consistant en carbure de calcium, cyanamide de calcium, carbone et azote. Met. ch. Eng., t. 8, p. 682-684 (1910). Boston.

Tizard, H.-T. Changement de couleur du méthyl-orange et du rouge méthyle en solution acide. Soc., t. 97, p. 2477-2490 (1910)

Tizard, H.-T. Hydrolyse des sels d'aniline mesurée au colorimètre. Soc., t. 97, p. 2490-2495 (1910).

Veley, V.-H. Réactions entre des composés chimiques et les protéines du muscle vivant. Soc., t. 99, p. 180-191 (1911). Londres.

Vignon, L. Influence de l'affinité chimique dans certains phénomènes d'adsorption. Franklin, t. 171, p. 87-90 (1911).

Digitized by Google

Volchonski, E. L'équilibre de deux substances dans une dissolution binaire mixte. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1180-1194 (1910).

Volchosnki, E. Les dissolutions au point de vue des principes généraux de la dynamique. J. Soc. Phys. Chim. Rus., t. 42, p. 1194-1197 (1910).

Van Laer, H. Nouvelles recherches sur la vitesse de saccharification de l'amidon. Bl. Ac. Belg., 1910, p. 611-641. Gand.

Wagner, K. et Zerner, E. Le système pyridine-sulfocyanure de potassium. M., t. 31, p. 833-841 (1910). Prague.

Wagornow, N. Mélanges isomorphes des dérivés des p-dihaloïdbenzènes. Z. ph. Ch., t. 75, p. 578-584 (1910).

Wegscheider, R., Perndanner, H. et Auspitzer, O. Recherches sur l'éthérification des acides asymétriques di- et polybasiques. M., t. 31, p. 1253-1306 (1910). Vienne.

Weimarn, P.-P. von. Sel marin en gelée. Z. Koll., t. 7, p. 92-93 (1910). St-Pétersbourg.

Weimarn, P.-P. von. Influence du degré de dispersité sur la solidité des combinaisons chimiques et sa relation avec la question de la décomposition des éléments. Z. Koll., t. 7, p. 93-96 (1910). St-Pétersbourg.

Weimarn, P.-P. von. Théorie des phénomènes de transition entre des solutions colloïdales et des solutions vraies. Z. Koll., t. 8, p. 24-33 (1911). St-Pétersbourg.

Wöhler, L. Solutions solides dans la dissociation des oxydes. Z. El. ch., t. 17, p. 98-108 (1911). Carlsruhe.

Voir aussi dans Stoechiométrie : Atkins, Cameron et Patten, Evans, Prideaux, Schwers, Tammann, Vignon; dans Electrochimie : Bowden, Lamb, Robertson, Rosebrugh et Miller, White et Jones; dans Thermochimie : Pollitzer.

E. Briner et Th. Renard.

Digitized by Google

VITESSES DE RÉACTIONS DANS LES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES A PLUSIEURS PHASES [1]

PAR M.

JACQUES BOSELLI.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER.

I. — Théories de Wildermann, Nernst et Jüttner.

Parmi les systèmes hétérogènes, on peut faire la distinction suivante : un système est hétérogène par ce seul fait qu'il contient simultanément des parties fluides et solides, ou bien liquides et gazeuses ; mais un système entièrement gazeux, par exemple, devra aussi être considéré comme hétérogène si un des facteurs qui définissent son état, tels que la température, l'éclairement ou la concentration d'un constituant, n'a pas dans ce système une distribution uniforme.

Nous nous occuperons seulement des systèmes comprenant plusieurs phases; on pourra étudier dans de tels systèmes soit une vitesse de changement d'état physique, tel que vaporisation, dissolution ou cristallisation, soit une vitesse de combinaison chimique; celle-ci aura lieu, par exemple, entre un solide plongé dans un liquide et un corps dissous dans celui-ci ; ou encore entre plusieurs corps dissous dans un liquide, mais seulement au con-

[1] Mémoire transmis le 22 février 1911 par M. le Prof. A. Job, Paris (Réd.).

Digitized by Google

tact d'un solide ne prenant pas part en apparence à la réaction (catalyse hétérogène). On ne pourra admettre en général que les vitesses dépendent seulement des forces agissant à la surface de séparation de deux phases dans les changements d'état physique, ou des forces chimiques; en effet, il faudra tenir compte des phénomènes de diffusion provenant de ce que les combinaisons chimiques ou les changements d'état physique ayant lieu à la surface de séparation de deux phases, ont généralement pour conséquence une distribution hétérogène dans l'une au moins de ces phases des concentrations de certains constituants du système. Si la phase considérée est fluide, la distribution hétérogène des concentrations entraînera généralement celle des densités; d'où, courants de convection.

En somme, une théorie réellement générale des vitesses de réaction en milieu hétérogène devrait tenir compte des changements d'état physique, des phénomènes chimiques, de la diffusion et de l'état cinétique des fluides.

Ainsi posé, le problème est trop complexe pour être traité d'une façon générale. Aussi les théories sur les systèmes hétérogènes faites jusqu'à présent sont-elles, les unes trop schématiques; les autres d'une application limitée, en ce sens qu'elles supposent des conditions particulières et qu'elles ne peuvent convenir dans beaucoup de cas.

Théorie de Wildermann (1). — Ce savant a émis le premier l'hypothèse que chaque fois qu'il s'agit d'un changement d'état physique d'un corps, on observera une loi simple, dite *loi logarithmique.*

Nous allons, pour fixer les idées, supposer qu'un solide se dissolve dans l'eau. Alors il y a une tension de dissolution du solide opposée à la pression osmotique du solide déjà dissous; la force agissante est proportionnelle à la différence des tensions; dans l'état d'équilibre, la pression osmotique de saturation égale la tension de dissolution du solide; par suite, si x_0 est le poids du

Digitized by Google

solide dissous à saturation et x celui dissous au temps t, la vitesse de dissolution, proportionnelle à la force agissante à la surface S du solide, aura pour valeur :

$$\frac{dx}{dt} = kS(x_0 - x) \qquad (1)$$

ou

$$\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - x}\right) = kSt \qquad (k \text{ constante})$$

Expérimentalement, la loi précédente est généralement vérifiée; mais les raisonnements théoriques peuvent donner lieu à des critiques. La principale est que l'auteur suppose implicitement que la pression osmotique du solide dissous a une valeur constante dans tout le liquide, sans quoi il paraît difficile de définir la pression osmotique dans la solution. La condition précédente est sensiblement réalisée si le liquide est vivement agité; alors la concentration du corps dissous peut être considérée comme uniforme à une faible distance de la paroi solide, et on définira pression osmotique dans la solution celle dans la partie liquide pratiquement homogène.

En outre, la vitesse de dissolution dépendra certainement, toutes choses égales, du coefficient de diffusion du solide ainsi que de l'état cinétique du liquide. La constante k, purement expérimentale, de la formule (1) ne permet de rien prévoir à cet égard. Enfin, la proportionnalité de la vitesse à la surface peut être admise approximativement dans beaucoup de cas, mais non en général; supposons, par exemple, qu'un solide allongé se dissolve dans un liquide animé par rapport à ce solide d'un mouvement général rectiligne et uniforme; *on ne pourra pas du tout admettre que la vitesse de dissolution est la même quelle que soit l'orientation du solide par rapport au mouvement général du liquide.*

Théorie de Nernst. — Expérimentalement, une loi logarithmique a été vérifiée souvent en étudiant les vitesses de réaction

Digitized by Google

en milieu hétérogène, non seulement dans le cas de changements d'état physique, mais dans celui de combinaisons chimiques.

Elle a été observée par Wildermann dans l'étude des vitesses de vaporisation de liquides et de vitesses de congélation de corps surfondus; par Brunner (2) dans l'étude des vitesses de dissolution de solides dans l'eau; par Meyer (3) et par Roth (4) dans l'étude des vitesses de dissolution de gaz dans l'eau; par Hantsch (5) dans l'étude de réactions chimiques entre gaz et solides; par Brunner dans l'étude de combinaisons chimiques entre solides et liquides; enfin elle s'applique à quelques cas de catalyse hétérogène, tels que la combinaison du gaz tonnant au contact du Pt (au moins dans certaines conditions expérimentales dont nous parlerons plus loin à propos de travaux de Bodenstein); la décomposition de H^2O^2 par Pt colloïdal, étudiée par Bredig (6), etc. : d'une façon générale, les mesures de vitesses de réaction satisferont à une relation de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = A + Bx$$

dans laquelle A et B sont des constantes; x est le poids d'un corps dissous, vaporisé, cristallisé ou combiné chimiquement mesuré à l'instant t.

Nernst (7) a fait une théorie dite *théorie de la diffusion* donnant à la constante arbitraire de la formule précédente une signification physique précise (l'autre constante est déterminée par les conditions au temps $t = 0$).

L'auteur admet qu'à la surface de séparation de deux phases, l'équilibre s'établit probablement infiniment vite; il en donne pour raison qu'entre deux points infiniment ou très voisins situés de part et d'autre de cette surface de séparation, existe une différence de potentiel thermodynamique finie, et par suite que les forces agissantes sont infiniment grandes : il s'ensuivra, par exemple, qu'un liquide sera toujours saturé d'un solide à la sur-

Digitized by Google

face de celui-ci et, en outre, que si ce liquide contient un constituant dissous capable de réagir avec ce solide supposé insoluble, l'équilibre chimique aura lieu à tout instant à cette surface. Nernst considère le cas d'un système solide-fluide et suppose que le fluide est vivement agité; alors, une couche mince de fluide adhérente au solide ne se renouvelle pas malgré l'agitation; les concentrations dans le reste du fluide pourront être considérées comme uniformes à cause de l'agitation, et on n'aura à tenir compte que des phénomènes de diffusion à travers la couche mince dans deux cas; changements d'état physique, ou réactions chimiques très rapides. Voici les formules déduites de la théorie :

1° Dissolution simple; la formule donnant la vitesse de dissolution d'un solide dans un liquide agité, sera :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{SD}{\varepsilon}(C_S - C) \qquad (2)$$

D coefficient de diffusion.
ε épaisseur de la couche de passage.
S surface du solide.
C_S concentration de saturation du solide.
C » dans le liquide.
x poids dissous au temps t.

Parmi les expériences faites à ce sujet, nous citerons les expériences de Noyes et Whitney sur la dissolution de l'acide benzoïque.

2° Dissolution avec combinaison chimique pratiquement instantanée, ce sera, par exemple, ce qui aura lieu si on dissout un morceau de magnésie dans HCl dilué, la réaction est une réaction d'ions et peut être considérée comme instantanée; dans ce cas, la couche de passage est divisée en deux zones alcaline et acide d'épaisseurs ε_1 et ε_2; comme les quantités qui diffusent sont équivalentes, on a :

Digitized by Google

$$\frac{C_b D_b}{\varepsilon_2} = \frac{C_S D_a}{\varepsilon_1} = \frac{C_b D_b}{\varepsilon - \varepsilon_1}$$

C_b concentration de l'acide dans la solution homogène.
D_b coefficient de diffusion de l'acide.
C_S concentration de saturation de la magnésie dans l'eau.
D_a coefficient de diffusion de la magnésie.
$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$ épaisseur de la couche de passage.

comme on sait d'ailleurs que :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_a C_S S}{\varepsilon_1}$$

x poids de magnésie dissoute au temps t.

et que

$$C_b = C_i - \frac{x}{V}$$

C_i étant la concentration initiale de l'acide et V le volume de la solution; on en déduit :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{S}{\varepsilon}\left(C_i D_b + C_S D_a - x\frac{D_b}{V}\right) \qquad (3)$$

équation dont l'intégrale a une forme logarithmique.

Parmi les expériences faites à ce sujet, nous citerons celles de Brunner relatives à la dissolution de plusieurs oxydes et carbonates dans différents acides organiques et minéraux.

3° La concentration d'un ou de plusieurs corps diffusant à travers la couche de passage devra être considérée comme nulle au contact d'un solide insoluble; cette circonstance aura lieu par exemple si la paroi solide a une action catalytique.

Brunner s'est attaché à vérifier diverses conséquences de la théorie de Nernst dans le cas de systèmes solides-liquides. Parmi ces conséquences, nous citerons les suivantes :

Digitized by Google

1° Toutes choses égales, les vitesses de dissolution de bases solides peu solubles, ou de métaux, par différents acides sont proportionnelles au coefficient de diffusion de ces acides.

Nous donnons dans le tableau suivant quelques chiffres pris dans le mémoire de 1904; ce sont les rapports de constantes de vitesses comparés aux rapports de coefficients de diffusion; les expériences sont relatives à la dissolution de la magnésie dans divers acides, à 20°;

Acides.	Rapports des constantes de vitesse. 1re série d'expér.	2me série d'expér.	Rapports des coefficients de diffusion.
acétique-benzoïque	1,52	1,28	1,27
chlorhydrique-benzoïque	4,8	5,1	10
formique-benzoïque	1,81	1,81	2,1

Brunner présente comme un argument en faveur de la théorie de la diffusion que la constante relative à l'acide acétique est plus grande que celle relative à l'acide benzoïque, bien que celui-ci soit environ trois fois plus dissocié.

2° Toutes choses égales, les vitesses de dissolutions, par le même acide, de diverses bases peu solubles ou de métaux, devront être les mêmes.

Dans l'acide benzoïque, le carbonate basique de magnésie et le Mg métallique se dissolvent également vite, mais la dissolution de CO^3Ca a été trouvée bien trop faible et irrégulière. Au contraire CO^3Ca se dissolvait 1,35 fois plus rapidement dans HCl que la magnésie; dans HCl, le Mg se dissolvait avec la même vitesse que la magnésie.

Les oxydes de Fe et d'Al se dissolvaient relativement très lentement dans différents acides.

3° La constante de vitesse d'un acide solide soluble se dissolvant dans l'eau doit être la même, toutes choses égales, que celle relative à l'attaque par cet acide dissous d'une base peu soluble.

La concordance s'est trouvée très bonne entre les constantes

Digitized by Google

K relatives à l'acide benzoïque et la magnésie, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

Dissolution de l'acide benzoïque vers 20° ; K varie de 1,5 à 1,6.

Dissolution de MgO dans l'acide benzoïque dissous ; K varie de 1,5 à 1,82.

Discussion de la théorie de Nernst. — Cette théorie a eu beaucoup d'influence sur les recherches relatives aux vitesses de réaction en milieu hétérogène faites depuis 1904. Cependant elle n'est pas très générale, étant donné qu'elle suppose des combinaisons chimiques pratiquement instantanées et des courants de convection très rapides dans les parties fluides des systèmes hétérogènes. En outre, nous lui ferons les critiques suivantes :

1° Il nous est impossible de comprendre pourquoi l'existence de chutes de potentiel thermodynamique finies entre 2 points excessivement voisins situés de part et d'autre de la surface de séparation de 2 phases, nécessite que l'équilibre s'établisse instantanément entre ces 2 points. En raisonnant de cette façon, on serait conduit à admettre que toutes les vitesses de réaction en milieu homogène sont infinies.

2° Relativement à la proportionnalité de la vitesse à la surface solide, nous répéterons ce que nous avons dit à ce sujet à propos de la théorie de Wildermann (page 691).

3° Notre principale objection est que la théorie de Nernst nous paraît trop schématique. Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de la dissolution d'un solide dans l'eau ; pour pouvoir appliquer la formule de la diffusion, *il est tout à fait nécessaire* d'admettre, comme Nernst le fait d'ailleurs, qu'une couche de liquide d'épaisseur ε est pratiquement immobile à la surface du solide et qu'à une distance du solide ($\varepsilon_1 > \varepsilon$) mais telle que $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon}$ soit assez petit, la concentration du corps dissous est sensiblement la même que dans une région éloignée du solide, ou *concentration générale de la solution.* Ou encore, d'une façon générale,

Digitized by Google

si la zone dans laquelle la diffusion a lieu pratiquement n'est pas immobile, le problème à traiter ne sera pas celui de la diffusion simple, mais celui plus compliqué de la *diffusion avec convection.*

Pour fixer les idées, supposons que $\varepsilon = 35\ \mu$ (dans le mémoire de Brunner, paru en 1904, ε a été évalué dans les conditions les plus diverses, et les valeurs extrêmes sont 20 et 50 μ).

On pourra admettre qu'une couche liquide de 35 μ est sensiblement immobile, mais alors il est difficile de supposer qu'à une distance de 45 μ, par exemple, du solide, les courants dans le fluide sont tels que la concentration du solide à cette distance de 45 μ, est sensiblement la même que dans une région éloignée du solide. Ou bien, on admettra qu'à partir d'une distance de 35 μ, les phénomènes de diffusion sont négligeables, mais alors on ne pourra supposer que la zone soit pratiquement immobile.

En somme, les formules (1) (2) et (3) nous paraissent établies d'après un mécanisme trop schématique.

Nous avons essayé de traiter le problème de la diffusion avec convection; les résultats sont exposés dans le chapitre II.

4° Il semble, à première vue, que tous les termes entrant dans la formule donnant la vitesse de réaction soient des grandeurs physiques mesurables, au moins dans certains cas. En fait, il n'en est rien, et ε joue le rôle d'une constante arbitraire, étant donné qu'il n'y a aucun moyen de connaître ε autrement que par la formule même de Nernst. Bien plus, dans beaucoup de travaux, ε joue en réalité le rôle d'une fonction arbitraire; si on observe que la loi logarithmique prévue par la théorie n'est pas vérifiée du tout par une réaction, on admet que cette discordance provient de la variation de la couche de passage pendant la durée de la réaction et on donne de ce fait quelque explication hypothétique, généralement peu satisfaisante.

5° La loi de la proportionnalité de la vitesse au coefficient de diffusion doit être admise si les vitesses de réaction en milieu

Digitized by Google

hétérogène avec combinaisons chimiques très rapides se ramenaient uniquement à un problème de diffusion, mais il semble que le problème qui se pose en réalité est celui de la diffusion avec convection. On peut seulement prévoir a priori que, toutes choses égales, les vitesses croîtront avec les coefficients de diffusion. Les résultats expérimentaux étudiés sans parti pris, ne confirment guère, en général, la loi de proportionnalité; reprenons, par exemple, les chiffres donnés page 11 à propos des travaux de Brunner sur la vitesse de dissolution de la magnésie dans divers acides. Il est évident que le caractère de la relation entre les vitesses de réaction et les coefficients de diffusion se manifestera plus nettement si on compare des acides à coefficients de diffusion notablement différents; or nous voyons que pour les acides chlorhydrique et benzoïque, le rapport des coefficients est environ 2 fois plus grand que celui des vitesses.

Il faut remarquer que les expériences de Brunner comportent des erreurs fortuites assez grandes; ainsi, par exemple, en comparant 4 expériences, faites dans des conditions identiques, relatives à la vitesse de dissolution de la magnésie dans l'acide benzoïque, nous voyons que les 4 constantes (calculées au début des réactions) ont les valeurs 1,50 - 1,82 - 1,53 - 1,62. Par suite, les expériences relatives aux acides acétique et benzoïque qui ont des coefficients de diffusion très voisins, ne permettront pas de conclure que le rapport des coefficients est inférieur à celui des vitesses, la différence entre ces 2 rapports étant de l'ordre des erreurs fortuites, mais seulement que des acides ayant des coefficients de diffusion voisins se comporteront à peu près de la même façon, toutes choses égales.

Après avoir exposé ces différentes objections à la théorie de Nernst, il faut reconnaître qu'elle a introduit la notion importante que lorsque des combinaisons chimiques très rapides se produisent dans les systèmes hétérogènes, les vitesses de réaction dépendent de phénomènes physiques et mécaniques. Cette

Digitized by Google

conception permet de comprendre que l'influence de la température est souvent plus faible dans les systèmes hétérogènes que dans ceux homogènes. En effet, dans l'hypothèse de Nernst, l'effet d'une élévation de température est d'augmenter les coefficients de diffusion et de diminuer l'épaisseur des couches de passage. Dans les expériences de Brunner et de Tollozko, nous voyons les constantes varier de 5 p. 100 par degré entre 1°,5 et 17°,5 et de 3,64 p. 100 entre 40° et 60°; la variation du coefficient de diffusion étant de 2,5 p. 100 par degré seulement.

Théorie de Jüttner (8). — Cet auteur a fait des travaux intéressants sur la diffusion avec combinaison chimique, mais en supposant les parties fluides des systèmes hétérogènes immobiles. Ces recherches sont d'ailleurs purement théoriques. Jüttner ne fait pas l'hypothèse restrictive que les réactions chimiques qu'il étudie sont très rapides et, par suite, sa théorie est plus générale que celle de Nernst; les différents cas étudiés ont été ceux d'état stationnaire ou non, et de réactions mono ou plurimoléculaires. Ce n'est d'ailleurs que dans quelques cas particuliers que les systèmes d'équations différentielles simultanées, obtenus dans l'étude de ces questions, peuvent être intégrés ou discutés. Le problème est en particulier complètement traité dans le cas d'une réaction monomoléculaire. Nous ne donnerons pas ici les formules compliquées obtenues par Jüttner, et n'aborderons pas une discussion qui nous entraînerait trop loin.

II. — Exposé sommaire de quelques travaux relatifs aux vitesses de réaction en milieu hétérogène.

Vitesses de changements d'état physique. — On observe fréquemment dans ce cas une loi logarithmique, ainsi que nous l'avons déjà dit précédemment; cette notion se dégage nettement des travaux de Wildermann, Noyes et Witney (9) Brunner et

Digitized by Google

Tollozko, etc. Plusieurs auteurs de travaux faits depuis 1904 ont cherché à expliquer leurs résultats expérimentaux par la théorie de Nernst. Mais souvent cette théorie ne peut visiblement pas s'appliquer; nous citerons comme exemple un travail de Meyer relatif à la vitesse de dissolution de CO^2.

La méthode consistait soit à faire barboter CO^2 dans l'eau primitivement purgée de ce gaz, soit un gaz inerte dans l'eau saturée de CO^2; l'auteur admet qu'une bulle se déplaçant dans un liquide entraîne une membrane de ce liquide; partant de ce fait, il a essayé d'appliquer la théorie de Nernst et de calculer l'épaisseur de la couche de passage; mais, même en admettant que la membrane liquide ne se renouvelle pas, il est évident que la formule de Nernst suppose l'état stationnaire établi dans la couche de passage, et lorsqu'il y a renouvellement continuel des surfaces de contact comme dans le cas actuel, où chaque bulle qui se forme produit naturellement une nouvelle surface, cette formule ne paraît pas pouvoir s'appliquer.

Vitesses de réactions avec combinaison chimique dans les systèmes à plusieurs phases. — Il y a lieu de distinguer parmi ces réactions celles dans lesquelles un ou plusieurs constituants d'une phase augmentent à partir des constituants d'une autre phase et celles qui ont lieu entre constituants d'une même phase, mais au contact d'une paroi solide ou liquide (catalyse hétérogène). Nous parlerons d'abord des premières. Lorsqu'il s'agit de combinaisons chimiques très rapides, on observe souvent qu'une loi logarithmique est approximativement vérifiée. Mais dans beaucoup de cas, il n'en est pas ainsi; en particulier, la marche d'une réaction est fréquemment modifiée par l'influence perturbatrice des produits de réaction. Par exemple, il semble que l'on puisse interpréter ainsi les résultats peu nets et irréguliers que Hantsch a obtenus dans ses recherches sur les systèmes gaz-solides. Les expériences portaient sur l'attaque d'acides solides organiques par le gaz ammoniac, et de bases organiques par HCl gazeux;

Digitized by Google

elles étaient faites en partie afin d'établir une différence entre les acides vrais de forme XOH donnant la réaction :

$$XOH + NH^3 \rightleftharpoons XONH^4$$

et les pseudo acides, donnant la réaction :

$$X\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + NH^3 \rightleftharpoons XONH^4$$

La seconde réaction comportant une migration de l'H, devait présenter des différences avec la première au point de vue cinétique. Mais Hantsch, en présence de l'irrégularité de ses résultats, a renoncé à se servir de cette méthode de différenciation. Dans quelques cas, ses réactions suivaient approximativement une loi logarithmique ; dans d'autres, elles paraissent correspondre à peu près à une équation du second ordre ; enfin, il ne trouvait pas une grande différence entre la vitesse d'absorption de l'ammoniaque par des acides faibles ou forts. Il semble que dans de telles conditions, les sels organiques solides formés se déposant à la surface des acides ou bases solides doivent ralentir la réaction en diminuant la surface active, et cela d'autant plus que la réaction s'avance, et que ces sels s'accumulent ; ainsi s'expliquerait que la vitesse d'absorption varie généralement plus rapidement que ne le veut l'équation du 1er ordre.

Catalyse hétérogène. — A propos de la catalyse hétérogène, de très nombreux travaux ont été produits, soit dans le domaine théorique, soit dans celui expérimental. Nous dirons d'abord quelques mots des remarquables recherches de Bodenstein (10) relatives à l'action catalytique du platine sur la synthèse de l'eau ou de SO^3. Les expériences de cet auteur relatives au gaz tonnant, étaient faites au moyen d'un catalyseur formé d'une sphère ou d'un cylindre fermé de platine ; à l'intérieur de cette sphère ou de ce cylindre, on pouvait établir une circulation d'eau, ce qui permettait de régler la température de la réac-

Digitized by Google

tion; celle-ci avait lieu au-dessous de 50°. L'auteur a cherché à expliquer ses résultats par la théorie de Nernst; il semble bien que dans les conditions où Bodenstein se plaçait, la vitesse de réaction dépende d'un phénomène de diffusion à travers une membrane liquide immobile. En effet, si le catalysateur était plus froid que le milieu gazeux, l'eau produite restait adhérente au platine, et les deux gaz devaient naturellement diffuser à travers la mince couche formée, avant de rencontrer la surface du métal. L'hypothèse d'une réaction instantanée au contact du métal était justifiée par ce fait qu'à moins d'employer un grand excès de O^2, la vitesse de la réaction était indépendante de la concentration de H^2. Ceci s'explique d'une façon satisfaisante en admettant la théorie de la diffusion, parce que la vitesse de réaction dépend alors uniquement du corps qui diffuse le plus lentement vers le platine. La loi logarithmique ne s'est trouvée d'ailleurs que très approximativement vérifiée, puisque vers 0°, Bodenstein obtenait des constantes dont la valeur variait de 40 p. 100 du début à la fin de la réaction; et à 50°, de 18 p. 100 seulement.

D'autres expériences ont été faites au moyen de platine « empoisonné » par des vapeurs d'I, de O^2 ou de nitrobenzine. Le platine exposé aux vapeurs de nitrobenzine se comporte qualitativement comme le platine sec; en employant l'I, Bodenstein obtient une réaction tout à fait analogue qualitativement à celle produite au moyen du Pt humide.

D'autres métaux ont été étudiés par le même auteur; en présence d'Ag, la réaction paraît dépendre d'une équation du 1er ordre, mais d'une façon seulement approximative; en présence de Cu, approximativemeut d'une équation du 3me ordre.

La plupart des expériences précédentes comportent probablement certaines perturbations; en particulier, il est difficile d'admettre qu'une réaction aussi exothermique, localisée dans une zone très mince, se produise à température constante; étant

Digitized by Google

donné les chaleurs spécifiques des métaux, il se produit sans doute à la surface du catalyseur un échauffement local qui pourra dépendre des concentrations des gaz réagissants et être plus grand au début de la réaction qu'à la fin. Dans ces conditions, il est probable que la marche de la réaction n'est pas la même que si celle-ci était isotherme.

D'autres recherches plus récentes se rapportent à la synthèse de SO^3 par le mélange $2SO^2 + O^2$ en présence du Pt; la vitesse de combinaison est généralement indépendante de la concentration de O^2; proportionnelle à celle de SO^2 et inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration de SO^3. Bodenstein admet que la vitesse de combinaison au contact du Pt est très grande, mais que les gaz doivent traverser une couche de SO^3 adsorbé. Cette couche est proportionnelle à la puissance $\frac{1}{2}$ de la concentration de SO^3 gazeux dans le récipient. Dans le même mémoire, Bodenstein estime que l'irrégularité des constantes dans ses travaux antérieurs sur la synthèse de l'eau, doit être aussi attribuée à une variation de l'épaisseur des couches de passage pendant la réaction, épaisseur dépendant de phénomènes d'adsorption.

La synthèse de l'eau à partir du gaz tonnant a été étudiée en présence d'autres catalysateurs que les surfaces métalliques; ainsi Rowe (11) et Bodenstein (12) ont étudié la porcelaine comme catalyseur. Les expériences de Rowe consistaient à mettre le gaz tonnant, dilué de vapeurs d'eau pour ralentir la réaction, en présence de porcelaine à des températures croissantes (de 500° à 800°). A 500°, la réaction catalytique au contact de la porcelaine se produit seule; à 800°, à la réaction catalytique se superpose une combinaison directe dans la phase gazeuse homogène; comme le coefficient de température relative à ce second processus est bien plus considérable que celui relatif au premier, il s'ensuivra que pratiquement à 500°, la réaction suivra la loi relative à la catalyse et à 800°, la loi relative à la

Digitized by Google

combinaison dans la phase homogène, combinaison qui sera alors prépondérante. Si à 800°, on augmente alors beaucoup la surface du catalyseur, on devra de nouveau voir prédominer la catalyse. Toutes ces prévisions se sont trouvées approximativement vérifiées par l'expérience, et l'auteur a cru pouvoir en conclure que la loi de la catalyse est une équation du 1er ordre, et celle de la combinaison chimique directe, une équation du 3me ordre.

Autocatalyse. — Une réaction en milieu hétérogène peut être provoquée ou accélérée par un catalyseur qui n'est autre qu'un des produits de cette réaction. Ce caractère est commun d'après Bodenstein (13) à toute une série de réactions; décompositions de SbH^3, étudiée par Stock et Guttmann (14); de AsH^3 par Cohen (15) et de SeH^2 par Bodenstein; enfin de $S^2O^3Na^2$ par les acides, étudiée par Foussereau (16). Toutes ces décompositions s'effectuent seulement au contact du produit solide formé; par exemple, AsH^3 gazeux ne se décomposera qu'à la surface des cristaux d'arsenic formés par la réaction même.

D'une façon générale, les vitesses de réaction satisferont, d'après Bodenstein, à la réaction :

$$\frac{dx}{dt} = K(m + x)(a - x)$$

x masse au temps t du produit solide de décomposition A.
m masse au temps t_0 » » »
a masse au temps t_0 de A contenu dans le corps non décomposé.

Cette formule n'est autre que celle établie par Ostwald dans le cas de l'autocatalyse en milieu homogène. Les dérivées premières et secondes s'annulent en changeant de signe; la courbe donnant $\frac{dx}{dt}$ en fonction de x présente un point d'inflexion et un maximum.

Digitized by Google

Il paraît d'abord surprenant qu'une relation établie dans l'hypothèse de réactions homogènes s'applique ; en d'autres termes, on peut être surpris que dans une action de surfaces intervienne la masse du solide formé. Bodenstein suppose que le solide se dépose en petits cristaux ou particules sensiblement de même grosseur dont la surface totale serait proportionnelle au nombre et par suite à la masse. Dans le cas de la décomposition de $S^2O^3Na^2$ en solution, par les acides, où la réaction suivante a lieu :

$$S^2O^{3=} + H^+ = SO^3H^- + S$$

Le soufre se dépose en petits globules jouant dans la réaction le même rôle que les petits cristaux de Sb par exemple dans la décomposition de SbH^3.

Catalyse microhétérogène. — On appelle ainsi la catalyse par des substances à l'état colloïdal. A ce sujet, nous citerons d'abord les travaux de Bredig et de ses collaborateurs sur les métaux colloïdaux (17). Les recherches relatives à la décomposition de H^2O^2 par Pt colloïdal sont particulièrement intéressantes ; elles ont donné lieu à un travail théorique de Sand (18), qui a cherché à interpréter les résultats de Bredig par la théorie de Nernst ; mais lorsque Sand a évalué l'épaisseur de la couche de passage ε d'après la formule déduite de la *théorie de la diffusion,* il a trouvé des valeurs bien plus grandes qu'il n'est vraisemblable, de sorte que cette théorie ne paraît pas s'appliquer aux phénomènes étudiés par Bredig.

Bredig et ses collaborateurs ont étudié plusieurs métaux colloïdaux comme catalyseurs. Nous citerons une expérience particulièrement curieuse relative à Au colloïdal ; Bredig et Weinmayr préparent deux solutions, l'une de sublimé, faiblement alcalin qui décompose H^2O^2 lentement, et l'autre d'Au colloïdal faiblement alcalin qui est également très peu actif ; le mélange des deux solutions décompose H^2O^2 très rapidement. L'hypo-

Digitized by Google

thèse des auteurs est que les granules d'Au colloïdal sont recouverts d'une mince couche de Hg réduit (qui décompose H^2O^2 proportionnellement à sa surface) dont la surface serait alors considérable.

Des expériences furent faites ensuite en vue de déterminer l'épaisseur minima de Hg capable d'avoir une action catalytique; cette épaisseur fut trouvée comprise entre 1,5 et $3 \times 10^{-1} \mu\mu$, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires. Ce calcul donne une idée de la sensibilité de la catalyse hétérogène des traces d'impuretés.

Les travaux de Bredig sur la catalyse en milieu microhétérogène nous amènent à dire quelques mots relativement aux diastases; il est admis généralement aujourd'hui que les diastases sont à l'état colloïdal ou tout au moins que parmi les substances actives, dans une réaction diastasique, certaines sont à l'état colloïdal, ou adsorbées par des micelles. La grande importance biologique de l'étude des ferments a eu pour conséquence la production d'une énorme quantité de travaux expérimentaux et théoriques; mais en somme on a l'impression qu'au point de vue chimique on est dans une ignorance à peu près complète sur la nature de ces corps, et qu'au point de vue physico-chimique, la question est encore très obscure.

Le problème qui se pose tout d'abord est le suivant : étant donné que les diastases sont colloïdales ou adsorbées par des colloïdes, les innombrables mesures de vitesse de réaction faites jusqu'ici correspondent-elles à un phénomème chimique ou à un phénomène de diffusion?

Pour discuter utilement ce problème, il faudrait exposer les principaux travaux théoriques et expérimentaux relatifs aux ferments et les discuter, ce qui nous entraînerait beaucoup trop loin. Nous nous contenterons de dire quelques mots à ce sujet.

Une particularité remarquable se présente chez beaucoup de

Digitized by Google

réactions diastasiques ; si on étudie par exemple les vitesses d'hydrolyse de l'amidon (colloïdal) ou du maltose (cristalloïde) par l'amylase ou la maltase, on remarque que dans les deux cas, la vitesse, toutes choses égales, est indépendante de la concentration du corps à transformer jusqu'à une certaine limite inférieure qui serait d'environ 2,5 pour 100 pour l'amidon et de 2 à 8 pour 100 environ pour la maltose. (Ces résultats sont empruntés au travail de Mlle Philoche (19). Si u est la vitesse et c la concentration du corps à transformer, on a une relation de la forme :

A et B constantes.

$$u = \frac{A}{\frac{1}{c} + B} \qquad (4)$$

et

$$\frac{du}{dc} = \frac{A}{(1 + Bc)^2} = u'$$

On voit que si B est suffisamment grand, u' tend rapidement vers o, et devient bientôt inférieur aux erreurs d'expérience. La formule précédente suppose d'ailleurs que u est une vitesse initiale, c'est-à-dire mesurée en l'absence en quantité notable des produits de la réaction. Ceux-ci ont une action ralentissante, de façon que si on étudie une réaction diastasique en laissant s'accumuler les produits de réaction, et si on calcule à différents moments la constante obtenue en supposant que la réaction suit la loi des réactions monomoléculaires en milieu homogène, on observera, suivant la réaction diastasique étudiée, l'invariabilité, l'accroissement, ou la diminution de cette constante du début à la fin de la réaction.

Nous ne pouvons exposer ici en détail les divers travaux et théories relatifs aux diastases. Nous dirons seulement quelques mots de deux théories qui correspondent aux deux points de vue auxquels on peut se placer dans l'étude cinétique des ferments.

Digitized by Google

Herzog (20) a essayé d'appliquer aux ferments la théorie de Nernst; mais afin de mettre cette théorie en harmonie avec les résultats expérimentaux, il a été amené à supposer que la vitesse de diffusion est une fonction de la viscosité de la solution, la constante de réaction K ayant pour valeur :

$$K = \left(\frac{1}{\eta}\right)^m$$

η étant le frottement interne de la solution.

Mais l'expression qu'il donne de ce frottement interne en fonction de la concentration C ne correspond pas aux données expérimentales, ainsi que l'a montré V. Henri (21) et en somme la formule :

$$\eta = f(c)$$

contient en réalité 3 constantes arbitraires qui se trouvent introduites dans l'expression de la vitesse.

Au contraire, V. Henri (21) et ses collaborateurs Mayer, Stodel et Larguier des Bancels ont été amenés à la suite de toute une série de travaux à conclure que la vitesse de réaction dépendrait surtout de deux facteurs essentiels :

1° La vitesse de formation du composé d'adsorption.

2° La vitesse de la réaction chimique.

Un des faits en faveur de cette théorie est que la loi d'adsorption d'un cristalloïde ou d'un colloïde, est donnée par une relation :

$$c_1 = Kc^\alpha$$

c_1 étant la concentration dans la zone d'adsorption et $\alpha < 1$

On en déduit :

$$c_1' = \alpha K c^{\alpha - 1}$$

$\alpha - 1$ étant négatif, cette dérivée peut diminuer rapidement à mesure que c augmente de façon que la courbe $c_1 = f(c)$ pré-

Digitized by Google

sentera une analogie remarquable avec celle obtenue d'après la formule empirique (4).

D'ailleurs, d'une façon générale, la théorie d'Henri correspond bien à l'ensemble des faits observés relatifs tant aux diastases des colloïdes qu'à celles des cristalloïdes.

CHAPITRE II.

Recherches théoriques personnelles.

Théorie des vitesses de réaction dans les systèmes hétérogènes à plusieurs phases.

Le problème théorique, suggéré par ces systèmes, est trop complexe pour être abordé dans toute sa généralité, mais on peut étudier certains cas particuliers parmi lesquels le suivant, qui se présente fréquemment; les combinaisons chimiques s'effectuent très rapidement et, par suite, les vitesses de réaction mesurées dépendent uniquement de phénomènes de diffusion et de convection.

L'étude théorique de telles vitesses de réaction présente des difficultés différentes de celles rencontrées dans les recherches relatives aux systèmes homogènes; dans ce dernier cas, les difficultés proviennent de notre ignorance des paramètres, dont dépendent les propriétés chimiques d'un corps et de la discontinuité de ces paramètres d'un corps à l'autre. Au contraire, l'étude des systèmes hétérogènes avec combinaisons chimiques très rapides présente cette simplification que, en général, les vitesses de réactions mesurées dépendent de la grandeur, de la forme et de la disposition des surfaces de séparation de phases, des phénomènes de convection dans les parties fluides et des

Digitized by Google

coefficients de diffusion des corps réagissants, mais sont indépendantes du caractère chimique des combinaisons qui s'effectuent; par suite, les difficultés théoriques proviendront surtout dans ce cas des phénomènes de convection dans les parties liquides ou gazeuses. Nernst a donné des lois simples relatives aux vitesses de réaction dans les systèmes hétérogènes avec combinaisons chimiques très rapides, mais sa théorie nous a paru trop schématique, et nous en avons fait une différente que nous exposerons dans ce chapitre.

La théorie de Nernst et la nôtre supposent des réactions telles que les combinaisons chimiques ou les changements d'état physique se produisant à la surface même de séparation de deux phases, dans une zone d'épaisseur égale au rayon d'action des forces moléculaires, s'effectuent avec une vitesse très grande; il en est certainement ainsi dans certains cas (par exemple, réactions d'ions, telles que dissolution d'un métal dans un acide); on peut se demander si le phénomène est général et si, dans d'autres circonstances, il y a réellement, à la surface même de séparation de deux phases, des vitesses de combinaisons lentes soumises à des lois particulières, vitesses que nous appellerons *vitesses de combinaison superficielles*.

Il semble que l'on ne puisse guère faire à ce sujet que des hypothèses. En effet, dans des conditions assez simples et bien définies, on pourra reconnaître, ou du moins supposer, avec une grande probabilité que les vitesses de combinaison superficielles sont très grandes et que les valeurs de vitesses de réaction mesurées dépendent uniquement de phénomènes de diffusion et de convection. Mais si on observe une réaction en milieu hétérogène présentant des caractères tout différents des précédentes, il ne semble pas que l'on puisse, en aucun cas, être certain que la vitesse de combinaison superficielle est lente. En effet, il arrive souvent que l'équilibre chimique s'établit instantanément à la surface de séparation de deux phases, mais que des per-

Digitized by Google

turbations se produisant pendant la réaction modifient complètement le caractère de celle-ci de façon qu'on ne peut tirer, des résultats expérimentaux, que des conclusions très hypothétiques relativement à ce qui a lieu dans une zone $< 25\ \mu\mu$ à la surface de séparation; ces perturbations proviennent des produits de réaction qui peuvent, soit obstruer mécaniquement les surfaces, soit jouer un rôle chimique ou catalytique, d'échauffements locaux, de variations positive ou négative des surfaces de séparation, pendant la réaction, etc.

Si on étudie la catalyse hétérogène, une bonne interprétation des phénomènes est difficile pour plusieurs raisons, en particulier, on ne sait pas si la surface entière d'un catalyseur ou seulement une partie de cette surface est active, remarque qui concerne particulièrement les ferments solubles.

Les considérations précédentes font comprendre que s'il est souvent facile de faire des mesures de vitesse de réaction en milieu hétérogène, il est généralement difficile de bien interpréter les résultats obtenus.

Etude de la diffusion avec convection.

Le problème que nous étudierons dans le présent chapitre est celui de la diffusion avec convection dans un fluide. Nous devons d'abord nous demander dans quelles circonstances le problème des vitesses de réactions en milieu hétérogène pourra se ramener au précédent.

Nous considérerons d'abord le système formé par un solide et un fluide en repos ou en mouvement, ce cas étant le plus simple.

Vitesse de dissolution. — On imaginera autour du solide une surface S tracée par le fluide et excessivement voisine du solide, mais à une distance un peu supérieure au rayon d'action des forces moléculaires. Si on considère un élément quelconque

Digitized by Google

d S de cette surface, la vitesse de dissolution en cet endroit pourra être mesurée par la quantité de matière dissoute traversant dans l'unité de temps l'élément d S et multipliée par le rapport $\frac{1}{d\mathrm{S}}$; comme la surface S est supposée à une distance telle de la surface du solide que les forces moléculaires émanant de ce solide, n'ont pas d'action sur un point de la surface S, il s'ensuivra que *dans tous les cas* la vitesse de dissolution du solide pourra être étudiée en faisant abstraction de ce solide et en considérant le fluide limité par la surface *idéale* S; il suffira d'introduire dans le système d'équations relatives à la diffusion avec convection dans le fluide, cette condition aux limites que les concentrations sur la surface S sont des fonctions connues des points de cette surface. Il y a tout lieu de supposer d'ailleurs, suivant les idées de Nernst, que cette concentration à une distance aussi faible (de l'ordre de 35 $\mu\mu$) du solide, sera très sensiblement la concentration de saturation au point considéré. De sorte que si on connaît bien la structure physique du solide, les concentrations en différents points de S pourront être connues par les solubilités des subtances constituant la surface du solide.

Vitesse de réaction avec combinaisons chimiques.

Nous supposerons, comme précédemment, que le système est constitué par un solide A et un fluide, mais celui-ci contiendra des corps dissous capables de réagir chimiquement avec ce solide, ou encore le fluide et le solide seront capables de se combiner. On pourra sûrement ramener ce problème à celui de la diffusion avec convection quand les vitesses de combinaisons chimiques seront très rapides, de façon que les corps réagissants ne puissent coexister au même point en quantité appréciable. Alors, il y aura lieu de considérer certaines *surfaces de concentration nulle* S_1, vers lesquelles les corps réagissants seront amenés par diffusion

Digitized by Google

et convection. En effet, à cause de la grande rapidité de la réaction, celle-ci aura lieu dans une zone très étroite qui pourra sensiblement être confondue avec une surface. Entre S_1 et la surface solide, il y aura une solution de A limitée à S_1; de l'autre coté de S_1, il y aura la solution des corps $A_1A_2A_3$....., capable de réagir avec A. Il faudra distinguer 2 groupes de réactions; celles nécessitant seulement 2 corps réagissants A et E; et celles nécessitant la présence simultanée de plusieurs corps $AA_1A_2A_3$..... réagissant en proportions définies.

Dans le premier cas, on aura des réactions de la forme :

$$aA + eE = mM + \ldots\ldots$$

a e m étant le nombre de molécules de AE et M participant à la réaction. Alors les solutions de A et E seront placées de part et d'autre de S_1; A et E ne pourront pas traverser cette surface puisqu'on a supposé la combinaison assez rapide pour que A et E ne puissent coexister au même endroit en quantité appréciable.

Dans le second cas, les réactions seront de la forme :

$$aA + a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots\ldots = bB + b_1B_1 + \ldots\ldots$$

Puisque nous avons supposé que les $n+1$ corps $AA_1 \ldots A_n$ étaient nécessaires pour que la réaction se produise, il s'ensuit que n quelconque de ces corps pourront se trouver en solution ensemble au même endroit sans qu'aucune combinaison se produise ; par suite, la surface S_1 déparera en général les solutions de 2 corps seulement, A et un autre que nous appellerons A_1; les concentrations de ces corps seront nulles sur S_1; quant aux $n-1$ autres corps, l'excès de ceux-ci n'ayant pas pris part à la réaction traversera S_1 et, dans l'espace compris entre le solide A et S_1, il y aura une solution de A et des $n-1$ corps considérés. Les concentrations de ces $n-1$ dans une région du fluide suffisamment éloignée du solide, ou *concentrations générales* de ces corps pourront, par suite, être modifiées arbitrairement jusqu'à certaines

Digitized by Google

limites inférieures, sans modifier en rien la vitesse de réaction.

Ainsi on voit que dans l'hypothèse de réactions chimiques rapides, le problème de la vitesse de réaction se ramènera à l'étude de la vitesse avec laquelle certains corps seront amenés par diffusion et convection vers certaines *surfaces de concentration nulle*. Au sujet de ces surfaces, nous ferons remarquer que si S_1 ne se confond pas sensiblement avec le solide et se trouve à une distance appréciable de celui-ci; si en outre le fluide est en mouvement, il faudra tenir compte, dans les équations du problème du mouvement, des particules fluides constituant la surface idéale S_1; en d'autres termes, on n'aura pas le droit de considérer celle-ci comme immobile par rapport au solide.

Cette circonstance complique le problème; une autre difficulté consiste en ce qu'il y a souvent précipitation de produits solides ou liquides, ou dégagement de gaz dans un liquide. La marche de la réaction peut, par suite, être entièrement modifiée. Comme exemple, nous supposerons qu'un solide A réagisse avec un seul corps A_1, et qu'il en résulte la précipitation d'un solide B adhérent suffisamment à A; à tout instant, il y aura une égalité entre la vitesse de dissolution de B et la synthèse chimique de ce corps. Nous admettrons toujours que la combinaison chimique est très rapide.

Alors on distinguera 2 cas; dans le premier A_1 sera un corps pur fluide non dissous et B recouvrira sensiblement à tout instant toute la surface de A; dans ces conditions la vitesse de réaction sera la même que la vitesse de dissolution d'un corps ayant la forme de A mais la matière de B.

Il en sera encore ainsi dans le second cas où A_1 est dissous dans un fluide inactif, mais alors seulement si B est peu soluble dans ce fluide.

Ces préliminaires terminés, nous aborderons l'étude des systèmes dans lesquels les vitesses de dissolution ou de réaction se

Digitized by Google

ramènent pratiquement à des vitesses de diffusion et convection.

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre I, la théorie de Nernst nous paraît, par certains endroits, trop schématique. Pour établir notre théorie, nous avons cherché des indications dans des travaux relatifs à une autre partie de la physique; en effet, pour l'étude de la diffusion avec convection, nous avons un matériel théorique dans l'ensemble de recherches faites relativement à la chaleur. Voyons donc jusqu'à quel point les travaux faits à ce sujet pourront nous servir. D'une façon générale, les formules relatives à la diffusion de la chaleur s'appliqueront à celle d'un corps chimique, à condition de donner aux lettres qui figurent dans ces équations la signification convenable, et ceci bien que la chaleur soit une forme de l'énergie. La raison en est, comme on sait, dans l'analogie des équations aux dérivées partielles, auxquelles conduisent beaucoup de problèmes relatifs à la chaleur et à la diffusion chimique. Quant au problème du transport de chaleur par diffusion et convection, il a été étudié en particulier par M. Boussinesq (23) qui a apporté à ce travail la pénétration habituelle de son analyse.

Les conditions les plus simples des réactions chimiques en milieu hétérogène, sont celles où il y a diffusion avec ou sans combinaison chimique, mais sans convection; ce cas se présentera dans des circonstances particulières; par exemple, si un liquide est maintenu immobile dans un gel ou un coagulum. Il a été étudié, comme nous l'avons déjà dit, par différents auteurs et récemment par Jüttner. Mais en général les phénomènes de convection interviendront. Les mouvements d'un fluide auront d'ailleurs deux origines distinctes. Ce fluide pourra être d'ailleurs tranquille, mais des mouvements internes ascendants ou descendants se produiront, en général, par suite de phénomènes de diffusion; ces phénomènes auront, en effet, pour conséquence de détruire l'équilibre hydrostatique, étant donné que les masses

Digitized by Google

spécifiques des particules fluides, aux différents points d'un plan horizontal coupant le fluide, ne seront plus les mêmes.

Enfin, le fluide pourra être animé de mouvements quelconques produits par des causes extérieures.

Nous étudierons d'abord la vitesse de dissolution d'un solide soluble dans un fluide, liquide, ou gaz.

Nous supposerons que la dissolution a lieu dans des conditions pratiquement isothermes; par suite, le mouvement visible et l'état physique pourront être définis par les 5 fonctions suivantes, du temps t et des coordonnées xyz d'un point du fluide (on suppose que le système est référé à 3 axes rectangulaires). Ce seront les 3 composantes uvw de la vitesse au point xyz, la densité D et la concentration c au même point. Nous avons donc besoin de 5 équations.

La première sera l'équation aux dérivées partielles de la concentration; cette équation est la suivante :

$$c' = \mathrm{K}\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) \qquad (1)$$

K étant le coefficient de diffusion et c' la dérivée *complète* de c par rapport au temps, c'est-à-dire :

$$c' = \frac{\partial c}{\partial t} + u\frac{\partial c}{\partial x} + v\frac{\partial c}{\partial y} + w\frac{\partial c}{\partial z} \qquad (2)$$

Les 4 autres seront fournies par l'hydrodynamique.

Nous aurons d'abord l'équation exprimant la *conservation des volumes fluides.*

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \qquad (3)$$

A la vérité, cette équation n'est pas vraie en toute rigueur, parce que, au moins à proximité du solide, la dissolution ne pourra être considérée comme absolument isotherme. En effet, le changement d'état physique entraîne généralement une va-

Digitized by Google

riation d'énergie et, par suite, un dégagement ou une absorption de chaleur à la surface du solide, D′ ou la notion de température locale. Mais considérons le rapport $\frac{D'}{D}$ défini la variation relative de densité (en un point du fluide) *provenant d'un échauffement ou d'un refroidissement local.* Ce rapport devra, dans tous les cas connus, et même si le fluide est un gaz, être considéré comme très petit vis-à-vis des 3 termes de l'équation (3). Celle-ci sera, par suite, très approximativement vérifiée.

Ensuite, nous utiliserons les 3 équations d'Euler sous la forme suivante : supposons que l'axe des z soit vertical, et supposons que l'on défalque de la pression intégrale en un point sa valeur hydrostatique, réalisée aux grandes distances du corps ; nous appellerons cet excédent p ou *pression non hydrostatique.* Deux des équations d'Euler seront :

$$\frac{1}{D} \times \frac{\partial p}{\partial x} = -u' \qquad \frac{1}{D} \times \frac{\partial p}{\partial y} = -v' \qquad (4)$$

Quant à la troisième, elle contiendra un certain terme provenant de ce que par suite de la diffusion, la densité d'une particule fluide a été modifiée. Cette particule sera, par suite, soumise à une certaine force qui pourra être *ascensionnelle* ou *descensionnelle* suivant les cas, et que nous allons évaluer.

Nous admettrons, ce qui est vérifié dans la plupart des cas très approximativement, que l'on a la relation :

$$D_2 = D_1 (1 + A\,\Delta c)$$

Dans cette formule D_1 est la masse spécifique de l'unité de volume d'une solution et D_2 cette masse spécifique après dissolution d'une quantité du corps dissous, telle que la variation de concentration résultante, soit Δc.

Or, dans le cas actuel de la dissolution d'un solide dans un fluide, on supposera que le volume de ce fluide est relativement

Digitized by Google

assez grand et on considérera une région de ce fluide suffisamment éloignée d'une surface cylindrique à génératrices verticales tangente au solide. Dans cette région, on pourra admettre que le liquide possède une certaine *concentration générale* sensiblement uniforme. Si, dans cette région, le poids de l'unité de volume du fluide est Dg, on voit que dans une région rapprochée du solide, à ce poids Dg s'est ajouté un poids gDAΔc, Δc étant la différence de la concentration générale du fluide. A peut d'ailleurs être positif ou négatif. Nous appellerons $\beta = [\mathrm{A}g]$ cette force par unité de masse et de concentration. La 3me équation d'Euler pourra être mise sous la forme :

$$\frac{1}{\mathrm{D}} \times \frac{\partial p}{\partial z} = - w' \pm \beta \Delta c \ . \tag{6}$$

$\beta\Delta c$ devant être pris avec le signe + si la force est ascentionnelle et le signe — dans le cas contraire; autrement dit, si la densité de la solution est inférieure ou supérieure à la *densité générale* du fluide.

Nous avons donc 5 équations définies du problème; à présent nous énoncerons les conditions aux limites qui sont de 2 sortes : celles à la surface du solide et celles dans une région éloignée de celui-ci.

Quelles seront celles à la surface du solide? Si $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ sont les cos. directeurs de la normale en un point de la surface du solide, menée vers l'intérieur de celui-ci, on écrira d'abord que la vitesse est nulle suivant cette normale, c'est-à-dire que

$$\alpha_1 u + \alpha_2 v + \alpha_3 w = 0 \tag{7}$$

En outre, nous écrirons pour tous les points de la surface :

$$\Delta c = \gamma \mathrm{B} \tag{8}$$

Dans cette égalité, B désigne la valeur moyenne de Δc et γ une certaine fonction dépendant du point de la surface considérée et

Digitized by Google

supposée connue. On aura de plus les conditions à une grande distance du solide ; ces conditions seront :

$$(p, \Delta c) = 0 \tag{9}$$

et

$$(u, v, w) = 0$$

si le fluide est en repos (ou plutôt si les phénomènes de convection dépendent seulement des variations de densité); ou bien :

$$(u, v, w) = (l\mathrm{V}, m\mathrm{V}, n\mathrm{V}) \tag{10}$$

s'il y a un courant général de vitesse V et de ces directeurs l, m, n.

Enfin, nous supposerons qu'il y a état stationnaire et, par suite, qu'on puisse écrire :

$$(u', v', w', c') = u\frac{\partial(u, v, w, c)}{\partial x} + v\frac{\partial(u, v, w, c)}{\partial y} + w\frac{\partial(u, v, w, c)}{\partial z} \tag{11}$$

En d'autres termes, on pourra supprimer dans les dérivées complètes, les dérivées partielles correspondantes prises sur place.

Tout ceci étant établi, nous aborderons le problème de la vitesse de dissolution quand il n'y a pas de courant général. Ce problème est le plus compliqué et se présentera chaque fois qu'un solide se dissout dans un fluide d'ailleurs tranquille. Dans ce cas, l'intégration des équations différentielles précédentes paraît complètement inabordable et nous nous contenterons d'indiquer une loi de proportionnalité résultant de la forme des équations. A cet effet, remplaçons les variables xyz et les fonctions c, u, v, w, p par d'autres que nous affecterons de l'indice 1, proportionnelles à chacune d'elles, avec des coefficients de proportionnalité monômes en B, β, D et K choisis de façon à éliminer ces paramètres. On voit facilement qu'il y a lieu de poser dans ce but :

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{lll} x_1 = x\left(\dfrac{B\beta}{K^2}\right)^{\frac{1}{3}} & y_1 = y\left(\dfrac{B\beta}{K^2}\right)^{\frac{1}{3}} & z_1 = \left(\dfrac{B\beta}{K^2}\right)^{\frac{1}{3}} \\ u = (B\beta)^{\frac{1}{3}} u_1 & v = v_1 (B\beta K)^{\frac{1}{3}} & w = (B\beta K)^{\frac{1}{3}} w_1 \\ \Delta c_1 = B\Delta c & p = D(B\beta K)^{\frac{2}{3}} p_1 & \end{array}\right\} \quad (12)$$

Les équations (1), (3), (4), (6) seront donc remplacées par le système suivant :

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{\partial u_1}{\partial x_1} + \dfrac{\partial v_1}{\partial y_1} + \dfrac{\partial w_1}{\partial z_1} = 0 & \dfrac{\partial p_1}{\partial x_1} = -u_1' \quad \dfrac{\partial p_1}{\partial z_1} = \Delta c_1 - w_1' \\ c_1' = \dfrac{\partial^2 c_1}{\partial x_1^2} + \dfrac{\partial^2 c_1}{\partial y_1^2} + \dfrac{\partial^2 c_1}{\partial z_1^2} & \dfrac{\partial p_1}{\partial y_1} = -v_1' \end{array}\right\} \quad (13)$$

Dans ces relations on a :

$$u_1' v_1' w_1' = u_1 \frac{\partial (u_1 v_1 w_1 c_1)}{\partial x_1} + v_1 \frac{\partial (u_1 v_1 w_1 c_1)}{\partial y_1} + w_1 \frac{\partial (u_1 v_1 w_1 c_1)}{\partial z_1} \quad (14)$$

Pour mettre en évidence la loi de proportionnalité, l'équation du solide sera mise sous la forme :

$$f\left[\left(\frac{B\beta}{K^2}\right)^{\frac{1}{3}} x, \left(\frac{B\beta}{K^2}\right)^{\frac{1}{3}} y, \left(\frac{B\beta}{K^2}\right)^{\frac{1}{3}} z\right] = 0 \ . \quad (15)$$

On considérera donc les corps semblables au corps considéré mais de dimensions inversement proportionnelles à $\left(\frac{B\beta}{K^2}\right)^{\frac{1}{3}}$ ou de volumes proportionnels à $\frac{K^2}{\beta B}$.

Les cosinus directeurs $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ de la normale resteront les mêmes aux points homologues.

En outre, on admettra à la surface de tous les corps semblables considérés un mode semblable de distribution de Δc c'est-à-dire que γ sera le même en tous les points homologues.

Digitized by Google

D'autre part, la quantité de matière dissoute dans l'unité de temps par l'unité de surface du solide a l'expression

$$K\left(\alpha_1 \frac{\partial C}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial C}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial C}{\partial z}\right) \qquad (16)$$

En substituant les nouvelles variables et fonctions, cette quantité aura pour valeur :

$$(K\beta)^{\frac{1}{3}} B^{\frac{4}{3}} \left(\alpha_1 \frac{\partial C_1}{\partial x_1} + \alpha_2 \frac{\partial C_1}{\partial y_1} + \alpha_3 \frac{\partial C_1}{\partial z_1}\right) \qquad (17)$$

Par suite, la vitesse de dissolution, par unité de surface des corps semblables dont il s'agit est proportionnelle, aux points homologues, à la puissance $\frac{4}{3}$ de la différence de concentration en ces points avec celle de la masse du fluide.

Supposons à présent que B augmente, mais que le solide reste le même au lieu d'être remplacé par un autre plus petit dont le volume serait, par rapport à celui du premier corps, dans le rapport inverse de B, il s'ensuivra que l'unité de surface sera moins convexe que ne le suppose la formule (17). On conçoit donc que la vitesse de dissolution pour un corps donné varie un peu moins vite que $B^{\frac{4}{3}}$, étant donné qu'une forme moins convexe de la surface restreint un peu les rapports du liquide et du solide. L'exposant $\frac{4}{3}$ doit donc être considéré comme une première approximation avec une erreur systématique par excès. A présent, on peut se demander si ce résultat peut être étendu au cas où il y a réaction chimique. Il ne faut pas espérer traiter le problème dans le cas général et même les cas les plus simples ne nous paraissent guère abordables. Soit, par exemple, un solide excessivement peu soluble plongé dans une solution d'un corps capable de réagir chimiquement avec lui ; on supposera, en outre, que la

Digitized by Google

réaction chimique s'effectue pratiquement instantanément et que les produits de réaction sont solubles. Alors, la vitesse de la réaction pourra être mesurée par la quantité du corps dissous qui diffuse vers la surface du solide, ou plutôt vers une surface excessivement voisine. Il semble donc, à première vue, que l'on puisse appliquer les formules et les raisonnements précédents, étant donné que dans les équations interviennent seulement les dérivées de la concentration ou des différences finies. Mais il faut tenir compte dans l'équation (6) des variations de densité causées par les produits de réaction, ce qui nécessitera dans le second membre d'addition de termes de la forme $\beta_1 \Delta c_1, \beta_2 \Delta c_2$, etc. relatifs aux produits de réaction et, par suite, l'emploi d'équations analogues à (1) ; le problème deviendrait inextricable.

Une étude bien plus simple peut être faite si on suppose qu'un fluide est animé par rapport à un solide d'un mouvement d'ensemble assez rapide pour que les mouvements résultant des différences de densité soient négligeables. Etudions d'abord la dissolution d'un solide dans un fluide.

Nous supposerons que le courant est rectiligne et uniforme à une distance telle du solide que les perturbations dues à sa présence puissent être négligées. Alors, on pourra faire $\beta = 0$ dans l'équation (6). On prendra en outre la condition (10). Les équations indéfinies et définies concernant u, v, w, P seront séparées de celles relatives à Δc, en sorte que l'état cinétique du fluide autour du corps dépendra uniquement du courant général et de la configuration du solide.

Considérons de nouveau des corps semblables, de rapport de similitude R, qui auront pour équation commune :

$$f\left(\frac{x}{R}, \frac{y}{R}, \frac{z}{R}\right) = 0 \qquad (18)$$

On posera par analogie avec le problème de la vitesse de dissolution sans courant général :

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{l} x_1 = \frac{x}{R} \qquad y_1 = \frac{y}{R} \qquad z_1 = \frac{z}{R} \\ u = Vu_1 \qquad v = Vv_1 \qquad w = Vw_1 \qquad p = DV^2 p_1 \end{array}\right\} \quad (19)$$

V étant la vitesse du courant général.

Dans ces conditions, les équations (1), (8) et (9) prendront la forme :

$$u_1 \frac{\partial c}{\partial x_1} + v_1 \frac{\partial c}{\partial y_1} + w_1 \frac{\partial c}{\partial z_1} = \frac{D}{VR}\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z_1^2}\right) \quad (20)$$

en outre à la surface pour

$$f(x_1 y_1 z_1) = 0$$

on aura

$$\Delta c = B\gamma(x_1 y_1 z_1) \quad (21)$$

et à une distance suffisante du solide :

$$\Delta c = 0 \quad (22)$$

On voit que ces trois équations contiennent seulement le rapport $\frac{\Delta c}{B}$ et d'ailleurs il n'y figure pour tous les corps semblables que le paramètre $\frac{D}{VR}$.

Abordons maintenant le cas simple d'un plateau soluble limité d'un côté par un bord et illimité dans les autres sens ; le courant fluide sera supposé parallèle au plan de ce plateau et normal à son bord. Nous prendrons comme axe des y le bord, l'axe des z dans le plan du plateau et l'axe des x normal à celui-ci. Deux des composantes de la vitesse du fluide seront partout nulles et on aura :

$$u_1 = 0, \qquad v_1 = 0 \qquad \text{et} \qquad w_1 = 0$$

On supposera, en outre que γ est une fonction de z_1 seulement, et que la vitesse du courant est assez grande pour que l'on puisse négliger la dérivée $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$.

Digitized by Google

Alors les équations du problème seront :

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{K}{V}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{23}$$

pour

$$x = 0 \qquad \Delta c = B\gamma(z)$$

$$\text{pour} \quad x \quad \text{assez grand} \qquad \Delta c = 0 \tag{24}$$

La solution de ce système est facile ; on rencontre d'ailleurs des systèmes analogues dans toutes sortes de problèmes physiques[1]. On s'adresse aux intégrales définies de la forme

$$\int_0^\infty f\left(\frac{\varphi^p}{2}\right)\psi\left(\frac{r^2}{2\varphi^p}\right)d\varphi \tag{25}$$

expression dans laquelle p est le rapport $\frac{2}{2-m}$, m étant le nombre des coordonnées. En appliquant cette formule dans le cas actuel, on obtient pour Δc la valeur :

$$\Delta c = B\sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^\infty \gamma\left(z - \frac{V}{K}\frac{x^2}{2\varphi^2}\right)e^{-\frac{\varphi^2}{2}}d\varphi \tag{26}$$

et

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -B\frac{V}{K}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^\infty \gamma'\left(z - \frac{V}{K}\frac{\varphi^2}{2}\right)e^{-\frac{x^2}{2\varphi^2}}d\varphi \tag{27}$$

Maintenant, au lieu de la variable d'intégration φ nous prendrons φ_1 définie par la relation :

$$\varphi_1 = \varphi\sqrt{\frac{V}{2K}}$$

on aura :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -2B\sqrt{\frac{V}{K\pi}}\int_0^\infty \gamma'(z - \varphi_1^2)d\varphi_1$$

[1] Voir *calcul intégral* de Boussinesq, tome II, pages 176-189.

Digitized by Google

La quantité de matière dissoute par unité de temps et de surface aura pour expression :

$$q = -K\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = 2B\sqrt{\frac{KV}{\pi}}\int_0^\infty \gamma'(z - \varphi_1^2)\,d\varphi_1 \qquad (28)$$

On obtient une expression de q tout à fait simple si on suppose (ce qui a lieu d'ailleurs probablement) que le liquide est saturé au contact du plateau ; il s'ensuit que la fonction γ, nulle pour $z < 0$ s'éloigne de plus en plus de 0 entre deux valeurs de z très rapprochées :

$$z = 0 \qquad \text{et} \qquad z = \varepsilon$$

et devient une constante $= 1$ dès que z a une valeur notable. (On exprime ainsi ce fait qu'il n'y a pas de discontinuité des valeurs des concentrations à l'arête du plateau). Par suite Δc se composera principalement de termes où l'on aura $\gamma = 1$ et dont le champ d'intégration s'étendra sensiblement de

$$\varphi = x\sqrt{\frac{V}{2K(z - \varepsilon)}} \text{ à } \varphi = \infty$$

Donc, on pourra écrire :

$$\Delta c = B\sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_{x\sqrt{\frac{V}{2Kz}}}^{\infty} e^{-\frac{\varphi^2}{2}}\,d\varphi \qquad (29)$$

et q aura la valeur :

$$q = -K\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = B\sqrt{\frac{VK}{\pi z}} \qquad (30)$$

Cette expression est remarquablement simple, et tous les termes du second membre peuvent être connus expérimentalement.

L'expression (30) de q est celle de la *vitesse de dissolution en un point du plateau de coordonnées* $x = 0$ et z. Nous allons donner l'expression de la *vitesse de dissolution totale* d'un plateau rectangulaire ABCD parallèle au courant général et orienté

Digitized by Google

de façon que les arêtes AB et CD de longueur y soient normales à ce courant. On décomposera ce plateau en rectangles élémentaires en menant une infinité de parallèles à AB ; la surface d'un de ces rectangles sera ydz. Par suite, *la vitesse de dissolution totale* aura pour expression :

$$Q = \int_0^l qydz = 2By\sqrt{\frac{VKl}{\pi}} \qquad (31)$$

l étant la longueur des arêtes BC et AD.

On voit que l'expression (31) est très simple. On observe que Q n'est pas proportionnel à la surface yl mais à $yl^{\frac{1}{2}}$. *La vitesse de dissolution totale* est donc proportionnelle à la dimension normale au courant, ce qui est d'ailleurs à peu près évident, et seulement à la puissance $\frac{1}{2}$ de la dimension parallèle à ce courant.

L'expression de Q dépendra donc de la forme du plateau. Nous donnerons seulement la *valeur de la vitesse de dissolution totale* d'un cercle de rayon R situé dans un plan parallèle au courant général.

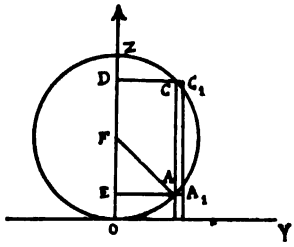


Fig. A.

Soit OZ le diamètre du cercle parallèle au courant général. Nous prendrons O comme origine des coordonnées et diviserons la surface du cercle en rectangles élémentaires CC_1AA_1 tels que AC et A_1C_1 soient parallèles à OZ ; appelons a la distance EO, b la distance DO et y la distance DC. La *vitesse de dissolution totale* aura pour expression :

$$Q = 2\int_0^R dy \int_a^b qdz = 2\int_0^R dy \int_a^b B\sqrt{\frac{VK}{\pi}}(z-a)^{-\frac{1}{2}}dz$$

Digitized by Google

On aura, en outre :

$$a = R - \sqrt{R^2 - y^2}$$
$$b = R + \sqrt{R^2 - y^2}$$

Par suite l'expression de Q sera :

$$Q = 2^{\frac{5}{2}} \sqrt{\frac{VK}{\pi}} \times B \int_0^R (R^2 - y^2)^{\frac{1}{4}} dy$$

$$= 2^{\frac{5}{2}} R^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{VK}{\pi}} \times B \int_0^1 (1 - \alpha^2)^{\frac{1}{4}} d\alpha \quad (32)$$

en posant

$$y = R\alpha$$

Pour pouvoir comparer les valeurs de vitesses de dissolution calculées par les formules 31 et 32 avec celles observées dans l'étude de systèmes solides liquides, il serait nécessaire, non seulement de bien déterminer la forme de la surface solide, mais la vitesse du courant liquide au lieu de mesurer seulement des nombres de tours d'agitateur.

Afin de donner une idée de l'ordre de grandeur des valeurs de vitesse données par la formule 31, par exemple, nous ferons un calcul numérique ; nous prendrons pour unité de longueur, de temps et de concentration le centimètre, la minute et le gramme par centimètre cube. On supposera que le plateau est un carré de 1 cm. de côté, constitué par du sel marin ; le coefficient de diffusion à 5° rapporté à la minute sera $\frac{0,765}{60 \times 24}$; nous prendrons

$$B = 0,1 \qquad \text{et} \qquad V = 500 \ .$$

Dans ces conditions, la vitesse de dissolution par minute sera :

$$Q = 2 \times 0,1 \sqrt{\frac{500 \times 0,765}{3,14 \times 60 \times 24}} = 58,4 \times 10^{-3}$$

Digitized by Google

Il est intéressant de remarquer que si on calcule d'après cette valeur de Q, l'épaisseur de la couche de passage de la formule de Nernst, on trouve une valeur tout à fait de l'ordre de grandeur de celles calculées par les auteurs. En effet, on aura, d'après la formule de Nernst :

$$58{,}4 \times 10^{-2} = \frac{0{,}765}{24 \times 60 \times \varepsilon} \times 0{,}1$$

D'où :

$$\varepsilon = 9{,}2\mu$$

A présent, nous allons étudier les conséquences que comporte la formule (28) et d'abord résumer ces conséquences.

1° La vitesse de dissolution sera proportionnelle à la différence de la concentration de saturation et de la concentration générale du fluide.

2° A la racine carrée de la vitesse du courant.

3° A la racine carrée du coefficient de diffusion.

Nous avons vu que dans la formule (17) la vitesse de dissolution croissait comme la puissance $\frac{1}{3}$ de K environ. Il y a donc lieu de supposer que dans les cas complexes et impossibles à étudier de courants faibles, tels que les déplacements dus aux variations de densité soient analogues à ceux provenant d'un mouvement général du fluide, la vitesse de dissolution sera proportionnelle à une puissance de K comprise entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$.

Si on compare les résultats 1, 2, 3 avec ceux que comporte la formule de Nernst (chap. I, p. 9), on voit que le résultat 1 est seul commun entre notre théorie et celle de ce savant.

A présent, il y a lieu de se demander jusqu'à quel point ces résultats pourront être généralisés.

Si l'axe des z étant toujours pris sur le plateau dans le sens du courant et l'axe des x normal au plateau, celui-ci avait un

Digitized by Google

bord non plus parallèle aux y, mais d'une forme quelconque, la concentration étant variable avec y, la fonction $\gamma(z)$ serait remplacée par $\gamma(yz)$ s'annulant pour $z = -\infty$. Les formules de (26) à (28) seraient conservées à part la présence de y dans γ et γ'.

Il s'ensuit, en effet, de ces nouvelles conditions que $\Delta_2 c$ dans (23) s'accroît de $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$, mais cette dernière quantité peut être négligée tout comme $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$.

Enfin, tous les raisonnements et formules précédents s'appliqueront naturellement à un plateau courbé en cylindre à génératrices parallèles au courant, à supposer que les rayons de courbure soient très supérieurs à l'épaisseur de la zone où Δc α une valeur notable.

Les résultats seront même valables pour des corps de forme quelconque, mais dont les rayons de courbure satisferont à la condition précédente. En effet, c ne varie rapidement que suivant la distance x au solide et $\Delta_2 c$ se réduit à $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. D'autre part, on considérera un groupe de filets fluides déviés par une convexité longitudinale à rayons de courbure suffisamment grands, on fera une coupe longitudinale du corps prise pour axe courbe des z et c' se réduira à $w\frac{\partial c}{\partial z}$.

Donc l'équation :

$$c' = K\Delta_2 c$$

prendra la forme :

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{K}{w}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

w étant presque pareil pour un groupe de filets fluides et pouvant être peu dépendant de leur parcours z depuis que ces filets se sont rapprochés du corps, de façon que pour chaque

Digitized by Google

groupe de filets w puisse être avec une faible erreur remplacé par une valeur moyenne. Et comme w est sensiblement proportionnel à V, il s'ensuivra que, d'une façon générale, la vitesse de dissolution devra être considérée comme proportionnelle à $\sqrt{KV}$. Ces conclusions ne peuvent naturellement s'appliquer aux corps très petits entourés d'un fluide au mouvement relativement lent. En particulier, on ne pourra les appliquer aux systèmes microhétérogènes (ce qui ne veut pas dire d'ailleurs que cette relation ne soit pas vérifiée en réalité, mais seulement que la théorie ne peut le prévoir).

A présent, nous examinerons l'hypothèse dans laquelle il y a réaction chimique ; comme nous l'avons dit dans le premier chapitre, il y a lieu de faire une distinction entre 2 groupes de réactions.

α Réactions dans lesquelles un ou plusieurs constituants d'une même phase augmentent à partir des constituants d'une autre phase.

β Réactions ayant lieu entre constituants d'une même phase, mais en contact d'une paroi solide ou liquide. Ce groupe contiendra, en particulier, la catalyse hétérogène.

Nous considérerons dans ce qui suivra des réactions telles que les constantes de vitesses de réaction dépendent pratiquement des phénomènes de diffusion et convection.

Réactions du groupe α.

Considérons le cas simple où un solide A se dissout dans un fluide contenant à l'état de solution un corps A_1 capable de se combiner avec ce solide ; on supposera que les produits de réaction sont solubles. Alors, dans le cas général, l'état stationnaire étant établi, il y aura à proximité du solide une zone très mince que l'on pourra d'ailleurs pratiquement confondre avec une surface et dans laquelle la concentration du corps A aussi bien que

Digitized by Google

celle du solide dissous, seront sensiblement nulles; nous avons appelé cette surface *surface de concentration nulle*. Comme nous l'avons dit au commencement de ce chapitre, la vitesse de réaction sera mesurée par la vitesse avec laquelle A_1 sera amené vers cette surface par diffusion et convection. Si on suppose qu'il y a circulation autour du solide d'une masse fluide limitée et que le corps A_1 n'est pas renouvelé à mesure qu'il disparaît par combinaison, la surface de concentration nulle S_1 s'éloigne de la surface de A à mesure que la concentration de A_1 diminue, le fluide au contact de A pouvant être considéré comme toujours saturé de ce corps.

Il ne semble pas que l'on puisse appliquer dans le cas général les formules 26 à 29 relatives aux vitesses de dissolution. En effet, les molécules fluides placées sur S_1 ne sont pas immobiles, mais animées de vitesses différentes; certaines de ces vitesses peuvent être tangentes à la surface et d'autres normales. Dans ces conditions, l'étude théorique de la vitesse de réaction avec combinaison chimique se présente comme bien plus compliquée que l'étude de la vitesse de dissolution, étant donné qu'un élément de S_1 ne peut être considéré comme immobile; il faut considérer dans l'étude du problème la *vitesse relative* de cet élément par rapport au courant général du fluide, vitesse variable en grandeur et en direction avec l'élément considéré.

Cependant, on peut appliquer les formules 26 à 29 lorsque le solide A est très peu soluble et que S_1 se confond sensiblement avec la surface de A, à condition qu'il n'y ait pas de perturbations capables de modifier entièrement la marche de la réaction, telles que précipitation de solides, dégagement gazeux ou échauffement local considérable; on suppose, en outre, que la surface de A n'a pas de rayons de courbure trop petits, cette surface étant d'ailleurs quelconque, et que le courant général est rectiligne et uniforme.

Digitized by Google

Réactions du groupe β. Catalyse hétérogène.

Dans ces réactions (en supposant toujours, bien entendu, que les combinaisons chimiques sont très rapides), la surface de concentration nulle se confondra sensiblement avec la surface du solide. Nous supposerons qu'il n'y a pas de perturbations à la surface du solide, telles que précipitation de solides ou de liquides, ou dégagement de gaz dans un liquide. En outre, le fluide aura un courant général rectiligne et uniforme assez rapide et la surface du solide aura en tous ses points des rayons de courbure relativement grands. Nous mettrons la réaction catalytique sous la forme :

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \ldots = b_1 B_1 + b_2 B_2 + \ldots$$

$a_1 a_2 \ldots$ étant le nombre de molécules réagissantes. Alors, d'après ce que nous avons dit page 29, la vitesse de réaction dépendra uniquement de la valeur de la *concentration générale* d'un des corps réagissants A_1, par exemple. On peut connaître ce corps de la façon suivante :

Les vitesses avec lesquelles les différents corps sont amenés vers la surface du solide, exprimées en molécules grammes par unité de temps satisferont aux égalités suivantes dès que l'état de régime sera établi :

$$\frac{U_1}{a_1} = \frac{U_2}{a_2} = \ldots = \frac{U_n}{a_n}$$

U_1 étant la valeur de la vitesse relative à A_1.

Nous savons que la concentration du seul corps A_1 est nulle sur la surface du solide, par suite si on appelle c_1 *la concentration générale* de A_1 et K_1 son coefficient de diffusion on aura la relation :

$$U_1 = c_1 K_1^{\frac{1}{2}} F$$

Digitized by Google

F étant une fonction de l'état cinétique du fluide et de la forme du solide. Nous formerons les expressions analogues :

$$T_2 T_3 \ldots \quad \text{relatives à} \quad A_2 A_3 \ldots$$

$$T_2 = c_2 K_2^{\frac{1}{2}} F$$

$$T_3 = c_3 K_3^{\frac{1}{2}} F$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

On remarque que $T_2 T_3 \ldots$ ne sont autres que les vitesses avec lesquelles $A_2 A_3 \ldots$ seraient amenés vers la surface du solide par diffusion et convection si les concentrations de ces corps étaient nulles sur cette surface. Comme il n'en est pas ainsi, les vitesses $U_2 U_3 \ldots$ seront naturellement inférieures à $T_2 T_3 \ldots$ respectivement, de sorte que l'on pourra écrire :

$$U_1 = T_1 \qquad U_2 < T_2 \qquad U_3 < T_3 \ldots$$

et

$$\frac{T_1}{a_1} < \left(\frac{T_2}{a_2}, \frac{T_3}{a_3}, \ldots\right) \qquad \text{ou} \qquad \frac{c_1 K_1^{\frac{1}{2}}}{a_1} < \left(\frac{c_2 K_2^{\frac{1}{2}}}{a_2}, \frac{c_3 K_3^{\frac{1}{2}}}{a_3} \ldots\right)$$

On voit donc que pour connaître A_1, il suffira de comparer les produits :

$$\frac{c_1 K_1^{\frac{1}{2}}}{a_1} \qquad \frac{c_2 K_2^{\frac{1}{2}}}{a_2} \ldots$$

et de noter le plus petit de ces produits.

Conclusions.

1° Le problème théorique suggéré par les vitesses de réaction dans les systèmes hétérogènes à plusieurs phases est trop complexe pour être abordé dans toute sa généralité. Nous avons seulement étudié le cas particulier de vitesses de réaction dépendant pratiquement de phénomènes de diffusion et convection. Ce cas se présente lorsque l'on mesure des vitesses de dissolution,

Digitized by Google

vaporisation ou cristallisation ou bien lorsque des combinaisons chimiques s'effectuent très rapidement. Il y a lieu de distinguer deux espèces de courants de convection dans les parties fluides d'un système. Un fluide peut être d'ailleurs tranquille, mais des mouvements internes, ascendants ou descendants, se produisent parce que des phénomènes de dissolution ou des combinaisons chimiques s'effectuent en certaines régions de ce fluide et non dans d'autres et que, par suite, les densités des particules fluides aux différents points d'un plan horizontal ne sont pas les mêmes. Ces courants doivent être distingués de ceux provenant de causes extérieures quelconques.

PREMIER CAS. — *Les parties fluides du système chimique sont d'ailleurs tranquilles, mais des mouvements internes se produisent par suite des différences de densité des particules aux différents points d'un plan horizontal.*

Ce cas est le plus compliqué et nous n'avons pu l'étudier que très imparfaitement. Nous avons cependant obtenu la loi suivante, relative aux vitesses de dissolution ou de vaporisation d'un solide dans un fluide.

Loi. — La vitesse de dissolution d'un solide dans un fluide est proportionnelle, toutes choses égales, à une puissance un peu inférieure à $\frac{4}{3}$ de la différence entre la concentration moyenne du solide dissous à une distance excessivement petite de la surface de ce solide, et la *concentration générale* dans le fluide. (Il y a tout lieu de supposer que cette différence est celle entre la concentration de saturation et la concentration générale). La vitesse de dissolution est proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ environ du coefficient de diffusion.

DEUXIÈME CAS. — *Les courants de convection proviennent de causes extérieures.*

Nous avons étudié un système composé par un solide et un fluide, en admettant que ce fluide est animé par rapport au

Digitized by Google

solide d'un mouvement général rectiligne et uniforme. Dans ce cas, il est possible de donner des lois générales à condition que les rayons de courbure du solide ne soient pas trop petits.

A. — *Vitesses de dissolution.*

Les lois sont les suivantes :

a) La vitesse de dissolution d'un corps est proportionnelle, toutes choses égales, à la racine carrée du coefficient de diffusion.

b) A la racine carrée de la vitesse du courant général.

c) A la différence de la concentration moyenne du solide dissous à une distance excessivement petite de la surface de ce solide et de la concentration générale dans le fluide (différence entre la concentration de saturation et la concentration générale).

B. — *Vitesses de réaction avec combinaisons chimiques.*

Les lois précédentes peuvent être généralisées et appliquées aux vitesses de réaction avec combinaisons chimiques dans un système solide-fluide lorsque ces combinaisons sont très rapides; il faudra toutefois que la surface de concentration nulle se confonde sensiblement avec la surface du solide.

Dans les deux cas de vitesses de changement d'état et de vitesses de réactions chimiques, nous avons obtenu des expressions remarquablement simples des vitesses, expressions dont tous les termes peuvent être mesurés expérimentalement.

2° Lorsque plusieurs corps dissous dans un fluide concourent à une combinaison chimique très rapide s'effectuant au contact d'un solide, nous avons donné une formule simple permettant de connaître le corps dont dépend la vitesse de réaction, les concentrations générales des autres corps pouvant être modifiées arbitrairement jusqu'à certaines limites inférieures sans modifier en rien cette vitesse.

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE III.

Appareils de mesure.

Les recherches expérimentales que nous avons faites sont relatives aux systèmes gaz-liquides. Nous avons étudié soit la vitesse d'absorption de gaz par l'eau (O^2 et CO), soit par des solutions aqueuses de corps oxydables (pyrogallol, hémoglobine et sels ferreux). Nos mesures ont été faites avec des appareils permettant de mesurer la vitesse d'absorption d'un gaz par un liquide à une température arbitraire; 2 de ces appareils permettent aussi de donner à la pression gazeuse, au-dessus du liquide, une valeur quelconque entre 0 cm. et 76 cm. Hg. Voici la description de ces appareils.

Appareil 1.

C'est un appareil à écoulement constitué par une burette de 50 cc., dont la partie inférieure est terminée par un té N à 3 robinets, et la partie supérieure par un tube B en relation avec le ballon où se produit l'absorption gazeuse. Ce ballon, de 200 cc., est fermé par un bouchon creux, en verre rodé, terminé par un té à 2 robinets; une des branches de ce té est en relation avec le tube B au moyen d'un tube de caoutchouc de 20 cm. environ, permettant d'agiter le ballon. Le mercure contenu dans un récipient H s'écoule dans la burette par une tubulure A.

Digitized by Google

Voici la manœuvre de l'appareil. Le robinet mettant en communication la burette et le ballon est d'abord fermé, et ce ballon contenant en général 40 cc. de liquide est vide de gaz; la burette contient le gaz à étudier sous une certaine pression. Si on établit la communication, le gaz se détendra dans le ballon et le mercure montera dans la branche AP. On déplace alors le récipient H ou la burette de façon que le mercure affleure exactement au point de jonction de la tubulure A et de la burette ; ensuite, on met l'agitateur en mouvement. Les volumes de gaz absorbé seront mesurés par ceux de mercure tombés dans la burette.

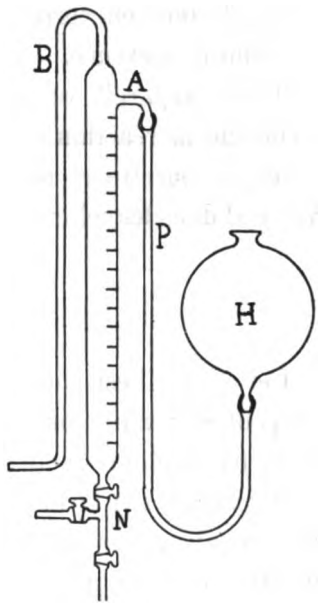


Fig. 1.

La pression p_1 du gaz dans la burette, avant la détente, est en relation avec la pression p_2 après cette détente par la relation :

$$p_1 = \frac{v_2}{\ }(p_2 - p_0)$$

v_1 étant le volume de la burette, v_2 le volume total de la burette plus le ballon, et p_0 la tension de vapeur d'eau à la température de l'expérience. Il est facile d'établir la pression p_1 dans la burette au moyen du té inférieur, dont une des branches est au gazomètre et l'autre au vide.

Ainsi, avant d'effectuer la détente, on établit dans la burette la pression p_1 calculée par la formule précédente, et on déplace H jusqu'à ce que le niveau inférieur du mercure soit à une distance de l'orifice d'écoulement A un peu plus grande que celle correspondant à p_2. Une fois la détente effectuée (bien entendu en l'absence de toute agitation du ballon), on déplace la burette

Digitized by Google

jusqu'à ce que le mercure affleure à l'orifice d'écoulement; puis on met l'agitateur en mouvement.

L'étude de l'influence de l'agitation, exposée plus loin, permet d'affirmer que la quantité de gaz absorbée pendant que l'on règle, après la détente, la distance de l'orifice d'écoulement au niveau inférieur du mercure, est tout à fait négligeable; le réglage dure moins de 10 secondes.

Un flotteur en verre plein, dans la burette, facilite la mesure du débit de mercure.

Tout l'appareil est plongé dans l'eau, sauf H; le ballon où s'effectue la réaction et le té N sont dans un thermostat de 40 litres; la burette et les tubes B et AP sont dans un manchon vertical dans lequel circule l'eau du thermostat.

Appareil 2.

Cet appareil est plus précis et plus sensible que le précédent; on peut se rendre compte de son principe et de son fonctionnement par la figure toute schématique ci-contre :

2 récipients A et B, de *dimensions très inégales,* sont réunis par un tube gradué D et un autre tube E; le liquide qui absorbe le gaz étudié occupe une partie du volume de A; ce gaz remplit tout le reste de l'appareil, c'est-à-dire les tubes D et E, le ballon A, au-dessus du liquide, et le récipient B; le tube gradué D contient un piston C; les robinets MFH étant d'abord ouverts, A et B contiennent du gaz à la même pression; F étant ensuite fermé, si une absorption se produit en A d'un volume de gaz *très petit vis-à-vis du volume de B,* le piston se déplacera en balayant un volume sensiblement identique à celui absorbé par le liquide.

B est constitué par un récipient de 3 litres, plongé dans un thermostat de 40 litres contenant aussi A; A est le ballon de 200 cc. employé dans l'appareil 1; il est relié au reste de l'ap-

Digitized by Google

pareil 2 par un tube de caoutchouc de 20 cm. permettant l'agitation. D est gradué en $^1/_4$ cent. cubes, a 70 cm. de longueur environ et est placé dans un manchon horizontal contenant aussi le tube E (la partie de ce tube comprise entre G et H est en réalité de la même longueur que D); on fait circuler dans ce manchon l'eau du thermostat d'une façon continue par un procédé que nous indiquerons plus loin. La partie KFHN de l'appareil est aussi courte que possible et disposée de façon à plonger presque entièrement dans l'eau du thermostat; de cette façon l'appareil est entièrement dans l'eau.

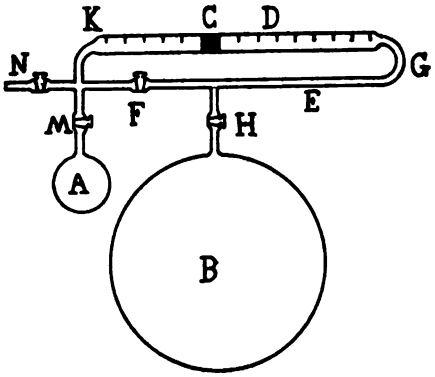


Fig 2.

La sensibilité d'un tel appareil dépend du faible frottement du piston C; il est constitué par un petit cylindre creux, de verre mince fermé aux 2 bouts, de 2 cm. de long, de 0,8 cm. de diamètre et recouvert d'une couche de 0,3 cm. de collodion; le diamètre total du piston soit 1,1 cm. est inférieur au diamètre intérieur 1,2 cm. du tube gradué; celui-ci est bien mouillé intérieurement. Le collodion absorbe l'eau et il se forme, par capillarité, entre le piston et le tube, un *joint d'eau* qui permet au piston de se mettre en mouvement sous l'influence d'une différence de pression, sur ses 2 faces, inférieure à 1 gramme par cent. carré.

Voici comment on emploie cet appareil; le ballon A contenant le liquide, est d'abord vide de gaz et isolé du reste de l'appareil par le robinet M fermé. Par la tubulure située à gauche du robinet N, l'appareil est mis en relation successivement avec le vide et le gazomètre. Le vide est d'abord fait dans

Digitized by Google

le ballon B et les tubes D et E, puis on les remplit de gaz à la pression que l'on désire; cette pression est indiquée par un manomètre (non représenté sur le schéma) placé entre l'appareil et le gazomètre.

Ces opérations ne seraient pas possibles à effectuer, à cause de la mobilité du piston C, si le tube D n'avait pas à ses extrémités K et G, 2 robinets (non représentés) permettant d'isoler D et d'y faire le vide ou d'y laisser rentrer le gaz lentement par une manœuvre alternative de ces robinets.

Ensuite, on ferme le robinet N et on ouvre les robinets M F et H; le ballon A se remplit de gaz à la même pression que celui contenu dans B. Puis F est fermé et l'agitateur mis en mouvement. L'expérience terminée, on fait une mesure de la pression gazeuse dans l'appareil au moyen du manomètre.

Appareil 3.

C'est simplement un manomètre à eau, dont une des branches en communication avec l'atmosphère et l'autre avec le ballon où s'effectue la réaction, au moyen d'un tube de caoutchouc de 20 cm. Nous avons employé le même ballon que dans les appareils 1 et 2; il était plongé dans le même thermostat de 40 litres. L'appareil 3 a été employé seulement pour les mesures relatives à l'absorption de faibles quantités de gaz.

Si on appelle V le volume du ballon plus les conduites, S la section du tube manométrique, et H la *hauteur d'eau* correspondant à la pression atmosphérique, on aura la relation :

$$\Delta V = \Delta H \left(\frac{V}{H} + S\right)$$

ΔV volume de gaz absorbé correspondant à la dénivellation ΔH. Mais nous avons étalonné le manomètre en mesurant directement ΔH en fonction ΔV de la façon suivante : une des

Digitized by Google

branches du té qui surmontait le ballon, contenant 40 cc. d'eau, était reliée au manomètre, l'autre branche qui comportait un robinet, comme nous l'avons déjà dit, était en relation avec une burette graduée contenant du mercure; par ce robinet on faisait couler dans le ballon des volumes connus de mercure et mesurait les dénivellations manométriques correspondantes.

Le manomètre à eau ne peut servir que si les pressions gazeuses, au-dessus du liquide, sont peu différentes de la pression atmosphérique; en outre, son emploi comporte 2 causes d'erreurs. L'absorption ne se fait pas à pression absolument constante; en second lieu, les variations accidentelles de pression atmosphérique ne peuvent être négligées.

L'absorption de petits volumes gazeux ne donne lieu qu'à une variation de pression très faible. En effet, pour une absorption $\Delta V = 1$ cc., nous avions $\Delta H = 2{,}1$ cm. Par suite, pour une absorption de 5 cc., la variation de pression était seulement d'environ 1 pour 100.

La seconde cause d'erreur peut être facilement éliminée en faisant une mesure barométrique chaque fois que l'on fait une lecture, et, ensuite, la correction convenable.

Agitation.

Le ballon à bouchon de verre creux rodé, qui était utilisé dans les trois appareils précédents, était agité d'un mouvement alternatif par l'appareil suivant: une poulie en acier A a son axe qui passe dans un tube de cuivre épais FG; ce tube est brasé avec une tige épaisse à angle droit GB; à cette tige est brasé un second tube épais BH parallèle à FG. Le ballon est solidement fixé par un collier (non représenté) entourant son col, à une tige plate DE. Cette pièce comporte une coulisse permettant, au moyen d'un bouton de manivelle fixé sur la poulie, de donner au ballon un mouvement alternatif. Comme nous

Digitized by Google

l'avons déjà dit, le bouchon en verre creux rodé du ballon était prolongé par un té dont la branche horizontale (en supposant le col du ballon vertical) portait un robinet à chaque extrémité. Le collier de la tige DE était à une distance telle de H que la branche horizontale du té était tout près de l'axe BH et parallèle à cet axe, de façon que cette branche se déplaçait très peu pendant le mouvement de l'agitateur et que le tube de caoutchouc la reliant aux appareils 1, 2 ou 3 n'était guère soumis qu'à des mouvements de torsion.

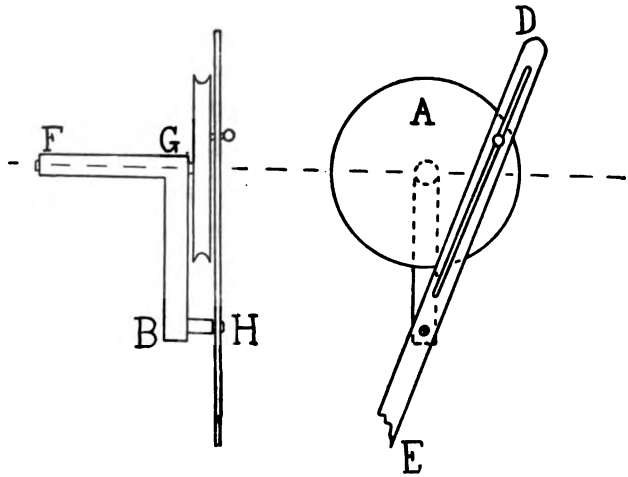


Fig. 3.

Cet agitateur était mû par dynamo ; il peut se fixer à un support ordinaire, en fixant deux pinces sur les pièces FG et GB.

Voici comment se faisaient les mesures relatives à l'agitation. L'axe de notre dynamo, fileté à une extrémité, engrenait avec une roue dentée et lui communiquait un mouvement lent facile à mesurer. A la fin de chaque expérience, les mesures relatives à l'absorption du gaz étudié étant terminées, nous notions au moyen d'un chronomètre, avant d'arrêter l'agitateur, le temps correspondant à un nombre déterminé de tours de cette roue dentée.

Digitized by Google

Circulation d'eau dans les manchons.

Comme nous l'avons déjà dit, aucun des récipients ou conduites contenant du gaz dans nos trois appareils n'est en contact avec l'atmosphère. Dans l'appareil 1, la burette et les tubes AP et BD passaient dans un gros bouchon de caoutchouc fermant l'extrémité inférieure d'un manchon de verre vertical tenu par deux grosses pinces ; c'est en faisant coulisser ce manchon que nous réglions le niveau de l'orifice d'écoulement. Le bas du manchon pénétrait dans l'eau du thermostat de 40 litres réglé par un thermorégulateur au toluène. L'appareil 2 comportait un manchon horizontal.

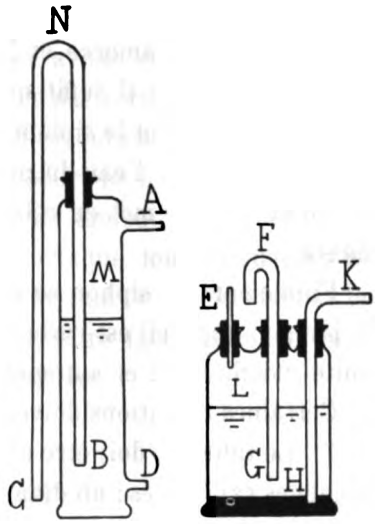


Fig. 4.

Pour faire circuler rapidement l'eau du thermostat dans un manchon, nous avons imaginé *une pompe à piston liquide.*

L'appareil est constitué par un système de deux flacons M et L. M a un ajutage inférieur D en relation avec une prise d'eau et une tubulure A en relation avec le tube E pénétrant dans le flacon L qui est entièrement plongé dans l'eau du thermostat ; dans L pénètrent deux autres tubes ; l'un, HK, est en relation avec le manchon ; son extrémité inférieure H pénètre un peu dans une couche de mercure (représentée en noir) ; l'autre tube a son orifice inférieur très voisin de la couche de mercure et son orifice supérieur un peu au-dessus du niveau de l'eau du thermostat.

Digitized by Google

En outre, le flacon M comporte un siphon NC. Le fonctionnement est le suivant :

1° Au début, L étant plein d'eau et M vide, on fait entrer de l'eau par D en couvrant la prise d'eau communiquante ; l'air étant comprimé, l'eau monte dans les branches BN et GF, mais non dans KH, le mercure faisant soupape. Comme BN est plus grand que GF, le flacon L se vide dans le thermostat ; mais comme pendant ce temps l'eau monte constamment dans M, il arrive un moment où la distance au sommet N du siphon du niveau liquide dans M devient inférieure à GF ;

2° le siphon s'amorce et M se vide (bien que l'eau continue à pénétrer par D ; il suffit que la distance BC et le diamètre du tube constituant le siphon soient suffisants). Alors une aspiration s'exerce et l'eau du manchon entre par le tube KH dans L (un autre tube met en relation le manchon et l'eau du thermostat).

Finalement, le siphon se désamorce ; le flacon M est vide et L plein ; l'appareil est revenu à son état initial et fonctionne ensuite indéfiniment et automatiquement.

Certaines conditions doivent être réalisées :

1° Le tube NC doit être assez large pour éviter certains phénomènes capillaires ; un diamètre intérieur de 1-2 cm. est convenable. La distance verticale des orifices B et C doit être faible afin que M se vide lentement et que L ait le temps de se remplir. Le courant d'eau entrant par D doit être réglé ; trop lent, le siphon ne s'amorce pas ; trop rapide, il ne se désarmorce pas ;

2° le tube KH doit pénétrer aussi peu que possible dans le mercure ; le flacon L doit être immergé à une profondeur convenable ; plus elle est grande, plus L se remplira rapidement de l'eau venant du manchon ; mais pour que le siphon se désamorce, il faut qu'un peu d'air rentre par FG quand l'aspiration se produit ; par suite, l'orifice inférieur G ne doit pas être trop éloigné du niveau de l'eau du thermostat ;

Digitized by Google

3° les dimensions des flacons doivent être telles que le siphon s'amorce avant que le niveau dans L atteigne l'orifice inférieur G du tube FG.

La *pompe à piston liquide* que nous employions débitait trois litres à la minute. La température des manchons différait de celle du thermostat de moins de $^1/_4$ de degré, ainsi que nous nous en sommes assuré entre 10° et 40°.

Emploi d'un chronographe.

Beaucoup des réactions que nous avons étudiées étaient si rapides qu'il était impossible de noter par écrit un nombre suffisant de mesures, aussi avons-nous eu recours à un chronographe constitué par un cylindre et un tambour de Marey; au moyen d'une poire en caoutchouc reliée à ce tambour, un trait était tracé sur le cylindre enregistreur chaque fois qu'un certain volume, $^1/_2$ cent. cube par exemple, de gaz était absorbé par le liquide. De cette façon, nous pouvions faire facilement une mesure par seconde quand il était nécessaire.

CHAPITRE IV.

Recherches expérimentales sur les systèmes gaz-liquides.

Nos expériences sont relatives à deux sortes de réactions :

1° Réactions dont les vitesses dépendent pratiquement de phénomènes de diffusion et de convection. Nous avons étudié l'absorption de O^2 par l'eau et l'oxydation par O^2 libre de solutions d'hémoglobine, de pyrogallate de K et d'oxalate de Fe; l'absorption de CO par l'eau et par une solution d'hémoglobine.

2° Réactions s'effectuant pratiquement en milieu homogène et dont les vitesses sont sensiblement indépendantes des phénomè-

Digitized by Google

nes de diffusion et de convection ; nous avons étudié l'oxydation du sulfate ferreux et du glucose par O^2 libre.

Vitesse de dissolution de O^2 et de CO dans l'eau.

Préliminaires.

Avant d'exposer nos recherches expérimentales relatives aux systèmes gaz-liquides, nous devons nous demander si l'étude théorique du chapitre II nous permet de faire des prévisions relativement aux vitesses de réaction dans ces systèmes ou, en d'autres termes, si on a le droit d'étendre à ces vitesses les conclusions et lois énoncées à la fin du chapitre II. Il ne semble pas, étant donné que pour obtenir les formules 26 à 28 du chapitre II, nous avons fait certaines restrictions non observées, du moins si on étudie des systèmes constitués soit par un liquide agité dans un gaz, soit par un gaz barbotant dans un liquide. D'abord, il y a dans les deux cas renouvellement continuel des surfaces de séparation des phases gaz-liquides ; si le liquide contient un corps dissous capable de réagir chimiquement avec le gaz; ce renouvellement des couches superficielles jouera vis-à-vis de ce corps dissous le rôle d'un courant de diffusion ; par suite des corps ayant un très petit coefficient de diffusion pourront réagir rapidement avec un gaz très peu soluble, ce qui n'aurait pas lieu, si la surface de séparation n'était pas renouvelée.

Ainsi, il est à prévoir que la loi de la racine carrée du coefficient de diffusion ne sera pas vérifiée lorsqu'il y aura combinaison chimique entre un gaz et un corps dissous. Si on compare les vitesses de dissolution de différents gaz, on ne peut rien prévoir, et l'expérience seule nous apprendra si la loi est vérifiée. Quant aux lois relatives aux concentrations et aux courants de convection, l'expérience seule nous apprendra si elles s'appli-

Digitized by Google

quent. En effet, au point de vue cinétique, le mouvement est en général turbulent si on agite un liquide dans un gaz ; cependant, dans nos expériences, la quantité de liquide agitée dans un récipient sphérique était assez faible relativement à la surface, et il n'y avait pas pulvérisation du liquide à chaque changement de sens de la vitesse du ballon, mais ce liquide était constamment appliqué en couche mince et glissait d'une façon continue et assez régulière sur les parois. Nous avons préféré agiter le liquide dans le gaz à faire barboter celui-ci dans le liquide, surtout à cause de la plus grande commodité qu'offre la première méthode pour les mesures de vitesse d'absorption. En outre, si on fait passer un gaz bulle à bulle dans un liquide sous pression constante, ces bulles auront une vitesse non uniforme dans le liquide depuis l'orifice jusqu'à la surface, et par suite de l'absorption du gaz, diminueront de volume à mesure qu'elles s'élèveront dans le liquide. Cette diminution de volume sera naturellement plus grande au début de la réaction, où le liquide plus concentré absorbe rapidement le gaz, qu'à la fin, de sorte, toutes choses égales, la surface totale des bulles contenues à un instant donné dans le liquide augmentera du début à la fin de la réaction. Ces préliminaires terminés, nous exposerons nos recherches relatives à la vitesse de dissolution de O^2 et de CO.

Préparation des gaz.

O^2 était préparé électrolytiquement ; l'appareil servant dans ce but est constitué par deux éprouvettes D et E, la plus grande contenant 10 litres environ ; un tube en U, en verre, sert à isoler l'anode ; la courbure est pleine de Hg. L'anode et la cathode sont constituées par du gros fil de nickel enroulé en spirale. L'électrolyte est une solution à 30 pour 100 de KOH. L'intensité employée ordinairement est de 5 ampères. O^2 est purifié par passage dans un tube en verre vert contenant de l'amiante palladiée, préparée en portant au rouge vif de l'amiante imbibée

Digitized by Google

de chlorure de Pd. Le tube est chauffé électriquement au moyen d'un fil de nickel très fin enroulé entre deux couches de papier d'amiante; le palladium est chauffé ainsi vers 200-300°. O^2 est recueilli dans un gazomètre à SO^4H^2 à 66°; CO a été préparé par l'acide oxalique et SO^4H^2; avant de chauffer le mélange de ces deux corps, on faisait d'abord le vide dans le ballon qui les contenait; le gaz produit était recueilli sur du pyrogallate de K; la potasse en excès absorbait CO^2.

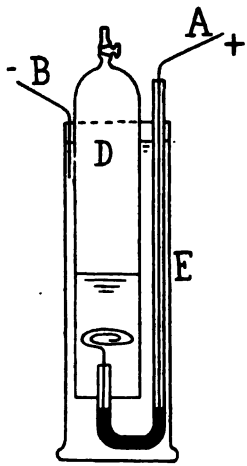


Fig. 5.

Pour conserver O^2 et CO nous avons employé des gazomètres constitués par deux récipients de verre superposés; le récipient supérieur A, de forme sphérique, est prolongé inférieurement par un large tube, rodé sur le goulot du flacon de 3 litres qui constitue le second récipient; ce tube descend jusqu'au fond de ce second récipient B qui contient le gaz. On remplit d'abord B du liquide convenable; ensuite on introduit le gaz par une tubulure à robinet soudée à la partie supérieure de ce flacon; le liquide remonte dans le ballon A et on a ainsi le gaz sous pression.

Les mesures de vitesses de dissolution ont été faites avec les appareils 2 et 3 décrits dans le chapitre III, en ayant soin, avant chaque expérience, de faire bouillir dans le vide l'eau destinée à absorber O^2 et CO. Cette ébullition avait lieu dans le ballon même où la dissolution devait s'effectuer.

Résultats obtenus.

Ces résultats sont exposés sous forme de tableaux; la vitesse d'absorption u est mesurée par le *rapport du poids de O^2 dis-*

Digitized by Google

sous dans un intervalle de temps très court, à cet intervalle de temps. (Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre relatif aux appareils de mesure, l'emploi d'un chronographe nous permettait de faire deux mesures à deux instants très voisins). A cause de l'ordre de grandeur de u, nous avons pris pour unités *la seconde et le* $\frac{1}{1000}$ *de milligramme.* A chaque expérience, correspond, dans chaque tableau, une colonne verticale des valeurs du début à la fin de la dissolution. En regard de chaque valeur est un chiffre sous l'expression $\pi_T - \pi$; π_T est le poids total de gaz absorbé pendant une expérience; c'est le poids de gaz nécessaire à saturer le volume d'eau contenu dans le ballon dans les conditions de l'expérience; ce volume était toujours de 40^{cc}; π est le poids de gaz dissous dans l'eau à l'instant $T + \frac{\Delta T}{2}$ moyenne des deux instants T et $T + \Delta T$ auxquels étaient faites les deux mesures donnant u. $\pi_T - \pi$ *est proportionnel à la différence entre la concentration de saturation et celle générale du gaz dans le liquide à l'instant moyen où u est mesuré.* π est exprimé en $\frac{1}{1000}$ de milligramme.

p est la pression partielle du gaz en centimètres de mercure (obtenue en retranchant de la pression totale observée p_t la tension de vapeur d'eau à la température de l'expérience).

t désigne la température du thermostat.

N est le nombre de tours par minute de la poulie de notre agitateur, ou la moitié du nombre de secousses dans le même temps.

Chaque tableau contient une série d'expériences faites en faisant varier seulement un des trois facteurs suivants : agitation, pression du gaz et température. A chaque série d'expériences relatives à O^2 correspond une série relative à CO.

Les *tableaux* 1 et 2 sont relatifs à l'influence de l'agitation; 3 et 4, à l'influence de la température.

Digitized by Google

Tableau I.

Dissolution de O^2. Influence de l'agitation.

$p = 74,2$ $t = 20°,1$ $\pi_T = 1460$ $p_T = 75,9$

	N = 392		N = 282		N = 184		N = 120		N = 81		N = 32	
$\pi_T - \pi$	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w
1280	149	155	131	133	112	107	90	89	68	70	12,5	45
960	114	117	96	100	87	80	63	67	61	53	8,8	34
650	70	78	60	67	65	54	43	45	35	36	7	23
330	37	40	34	34,3	30	28	20	23	10	18	3,5	11,6

Tableau II.

Dissolution de CO. Influence de l'agitation.

$p = 74,1$ $t = 20°$ $\pi_T = 1040$

	N = 385		N = 283		N = 180		N = 133		N = 85		N = 31	
$\pi_T - \pi$	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w
870	100	111	100	94	75	74	60	64	49	52	8	31
590	69	75	60	64	54	51	48	44	30	35	6,1	21
320	48	41	38	35	38	28	29	24	18	19	3	11,5
68	9	8,6	8,1	7,3	6,4	5,8	5,8	5	3,1	4	0,5	2,4

Tableau III.

Absorption de O^2. Influence de la pression.

$t = 20°,2$ N voisin de 280

$p = 74,2$, $\pi_T = 1460$			$p = 55,3$, $\pi_T = 1090$			$p = 40,1$, $\pi_T = 790$			$p = 25,6$, $\pi_T = 500$		
w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$
135	126	1300	100	90	970	73	87	702	46	40	442
102	116	980	76	79	730	55	59	530	34	31	330
69	73	660	51	53	490	36	37	350	22	23	210
35	41	340	26	29	250	18	19	170	10	11	100

Digitized by Google

Tableau IV.

Absorption de CO. Influence de la pression $t = 20°$. N voisin de 280.

$p = 74$, $\pi_T = 1040$			$p = 55,1$, $\pi_T = 780$			$p = 39,9$, $\pi_T = 560$			$p = 25,3$, $\pi_T = 360$		
w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$
97	90	900	73	80	680	52	45	483	33	35	310
67	79	620	51	56	470	35	36	330	23	26	210
37	38	340	28	29	260	19	19	180	12	13	110
7,5	8,3	70	5,4	5,1	50	2,1	2,5	20	1,1	1,3	10

Tableau V.

Dissolution de O^2. Influence de la température. N voisin de 280.

$t = 5,1$, $p = 75,3$, $\pi_T = 2060$			$t = 14,9$, $p = 74,1$, $\pi_T = 1640$			$t = 25$, $p = 74$, $\pi_T = 1320$			$t = 35,1$, $p = 72,2$, $\pi_T = 1060$		
w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$
148	150	1880	136	110	1440	130	120	1160	116	100	910
122	130	1540	106	107	1120	95	99	845	77	79	600
95	91	1200	76	78	800	59	68	530	37	40	290
69	72	870	46	50	480	24	23	210			
42	39	530									

Tableau VI.

Dissolution de CO. Influence de la température. N voisin de 280.

$t = 5,1$, $p = 74$, $\pi_T = 1380$			$t = 15$, $p = 73,8$, $\pi_T = 1110$			$t = 24,9$, $p = 74,2$, $\pi_T = 940$			$t = 35$, $p = 74$, $\pi_T = 780$		
w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$
100	108	1232	95	96	971	92	101	801	86	92	650
76	78	940	68	80	690	61	70	530	50	51	380
52	61	640	40	43	410	29	30	250	14,5	16,3	110
29	31	360	13,8	15,1	140						
4,9	4,1	60									

Digitized by Google

Discussion des résultats expérimentaux.

L'étude de nos résultats nous a conduit à admettre qu'ils vérifient d'une façon satisfaisante les trois lois principales énoncées à la fin du chapitre II ; nous rappelons que ces lois sont les suivantes :

1° Toutes choses égales, la vitesse de dissolution sera proportionnelle à la différence entre la concentration de saturation du gaz et celle générale dans le liquide.

2° A la racine carrée de la vitesse d'agitation.

3° » » » du coefficient de diffusion.

Pour permettre la comparaison des valeurs trouvées expérimentalement et de celles calculées dans l'hypothèse où les trois lois précédentes seraient vérifiées, nous avons procédé comme il suit : chaque série de valeurs de u contenues dans une colonne verticale d'un tableau a été mesurée, comme nous l'avons déjà dit, pendant une même expérience ; en regard de chaque valeur de u nous avons inscrit un chiffre sous la lettre w ; ces chiffres sont calculés par la formule (1) vérifiant les trois lois précédentes :

$$\text{vitesse } w = M(\pi_T - \pi)(1 + 0{,}025\,t) \times N^{\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

1re Loi. — Le terme $\pi_T - \pi$ est proportionnel, comme nous l'avons déjà dit à la différence de la concentration de saturation et de celle générale du gaz dans le liquide.

2me Loi. — Comme dans les conditions de nos expériences, on ne pouvait exprimer d'une façon précise l'état cinétique du liquide, nous avons introduit dans la formule le nombre de tours d'agitateur par minute. Elle s'applique pour des valeurs de N un peu inférieures à 80 mais plus du tout pour N voisin de 30, la valeur de la vitesse calculée pour $N = 30$ étant bien plus grande que celle observée. Il faut admettre que la formule (1) ne s'ap-

Digitized by Google

plique qu'aux valeurs de N supérieures à une limite un peu inférieure à 80.

3me Loi. — M représente dans la formule (1) le produit du coefficient de diffusion par une constante arbitraire. Si M est la valeur de ce produit pour O et M_1 pour CO, la 3me loi exige que l'on ait :

$$\frac{M}{M_1} = \sqrt{\frac{K}{K_1}}$$

K étant le coefficient de diffusion dans l'eau de O^2 et K_1 de CO. Or d'après Exner (24) les coefficients de diffusion de divers gaz dans l'eau sont inversement proportionnels aux racines carrées de densités ; si D est la densité de O^2 et D_1 celle de CO, on aura :

$$\frac{M}{M_1} = \left(\frac{D_1}{D}\right)^{\frac{1}{4}} = 0{,}966$$

M a été pris arbitrairement $= 41{,}3 \times 10^{-4}$ pour O^2 ; il s'ensuit que :

$$M_1 = 42{,}8 \times 10^{-4} \qquad \text{pour CO}$$

C'est au moyen de cette valeur de M_1 que nous avons calculé les valeurs de w relatives à CO.

Tableaux 1 et 2. — On voit, en comparant les valeurs expérimentales u et théoriques w, que les lois 1, 2 et 3 sont vérifiées approximativement ; cependant pour $N = 32$ les valeurs de w et u ne sont pas concordantes ; cela provient sans doute, comme nous l'avons déjà dit, de ce que les phénomènes de convection sont trop faibles pour que la 2me loi s'applique.

Tableaux 3 et 4. — La formule (1) contient le terme π_T proportionnel à la pression du gaz au-dessus du liquide ; il s'ensuit que les vitesses de dissolution *initiales*, lorsque le liquide est entièrement vide de gaz, et π nul, seront proportionnelles aux pressions du gaz au-dessus du liquide.

Digitized by Google

Tableaux 5 et 6. — Ces tableaux sont relatifs à l'influence de la température. L'étude de nos résultats expérimentaux nous a conduit à introduire dans la formule (1) le terme binôme $1+0,025t$ relatif à la température, le coefficient 0,025 étant purement empirique.

Une variation de température a pour effet, toutes choses égales, de modifier, d'une part, les coefficients de diffusion, d'autre part, le coefficient de frottement interne de l'eau et par suite, les phénomènes de convection. La valeur de M dans la formule (1) est proportionnelle, comme nous l'avons dit, à la racine carrée du coefficient de diffusion; mais nous ignorons la relation existant entre M et le coefficient de frottement interne de l'eau. Quant aux coefficients de diffusion dans l'eau de O^2 et de CO, l'étude de leurs variations avec la température n'a pas été faite à notre connaissance. Pour ces raisons, nous donnons le coefficient 0,025 comme empirique.

Conclusions.

L'étude de la vitesse de dissolution de O^2 et de CO dans l'eau nous conduit aux conclusions suivantes:

Etant donné les conditions de nos mesures, l'expérience seule pouvait décider si les lois énoncées à la fin du chapitre II s'appliquaient aux phénomènes étudiés. Mais nous avons trouvé une concordance suffisante entre les valeurs de vitesse observées et celles calculées d'après une expression de cette vitesse établie en supposant ces lois vérifiées; il semble donc que l'on puisse conclure que les 3 lois énoncées chapitre II, p. 735 s'appliquent aux vitesses de dissolution de O^2 et de CO dans l'eau; ces 3 lois sont les suivantes:

1° Toutes choses égales, la vitesse de dissolution est proportionnelle à la différence entre la concentration de saturation du gaz et celle générale dans le liquide.

Digitized by Google

2° A la racine carrée de la vitesse d'agitation, du moins tant que cette vitesse n'est pas trop faible.

3° A la racine carrée du coefficient de diffusion.

Nous terminerons ici l'étude relative à la dissolution des gaz dans l'eau et étudierons, dans le reste de ce travail, l'oxydation par O^2 libre du pyrogallol, de l'hémoglobine et du sulfate ferreux, ainsi que l'absorption CO par l'hémoglobine. Avant d'exposer nos résultats expérimentaux, nous donnerons un bref exposé de quelques théories et travaux sur les phénomènes d'oxydation. *(A suivre).*

Digitized by Google

SUR LES SYSTÈMES MONOVARIANTS QUI ADMETTENT UNE PHASE GAZEUSE [1]

PAR MM.

G. URBAIN et C. SCAL.

---

§ 1. — MM. Ramsay et Young [Phil. Mag. (5) *20*, 515; *21*, 33, 135; *22*, 32, Zeits. phys. Chem. *1*, 249 (1887). S. Young, Phil Mag. (5) *34*, 510 (1892)] ont montré que le rapport des températures absolues d'ébullition de deux substances chimiquement analogues est sensiblement constant. Si l'on désigne par A une constante

$$\frac{T_1}{T_2} = A \qquad (1)$$

Si les deux liquides sont très différents, cette formule doit être remplacée par la suivante (B désignant une autre constante) :

$$\frac{T_1}{T_2} = A + B[T_1 - T_2] \qquad (2)$$

D'autre part, M. Bouzat [2] a admis que pour les systèmes chimiques monovariants qui présentent une phase gazeuse, le rapport des températures absolues où deux systèmes ont la même pression est constant. C'est, ainsi qu'on le voit, une extension de la loi de Ramsay et Young.

[1] Mémoire transmis par le Conseil de la Société de Chimie physique, Paris, 15 mars 1911.

[2] Ann. Ch. et Ph. (8), IV, février 1905.

Digitized by Google

D'autre part, si l'on appelle q_{T_1} et q_{T_2} les chaleurs de vaporisation à pression constante aux températures T_1 et T_2 définies précédemment, on a sensiblement

$$\frac{q_{T_1}}{T_1} = \frac{q_{T_2}}{T_2} \qquad (3)$$

Cette relation, connue sous le nom de loi de Trouton, est classique. MM. Le Chatelier [C. R. *104*, 356 (1887)], Matignon [C. R. *128*, 103 (1899)], de Forcraud [C. R. *132*, 879 (1901)] ont étendu la loi de Trouton aux systèmes chimiques monovariants, qui admettent une phase gazeuse.

M. Bouzat a montré que la relation (1) était une conséquence thermodynamique de la relation (3) et réciproquement. Ces deux lois ont donc le même caractère de lois approchées.

Le même auteur a insisté sur cette conséquence de la loi de Trouton que les courbes de pression devaient être homothétiques.

§ 2. — Nous allons chercher quelles relations doivent exister entre les coefficients thermiques des systèmes 1 et 2 pour qu'il en soit ainsi.

Nous supposerons que la chaleur de réaction à volume constant est une fonction continue de la température, et nous poserons :

$$\left.\begin{aligned} Q_{T_1} &= (Q_0) + F_1T + a_1T^2 \ldots\ldots \\ Q_{T_2} &= (Q_0) + F_2T + a_2T^2 \ldots\ldots \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Nous remplacerons successivement ces valeurs dans l'équation générale de l'équilibre des systèmes monovariants qui admettent une phase gazeuse.

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{Q_T}{RT_2} + \frac{1}{T} \qquad (5)$$

qui implique que la phase gazeuse est un gaz parfait, et que le

Digitized by Google

volume de la phase solide (ou liquide) est négligeable vis-à-vis du volume de la phase gazeuse.

En désignant par $\ln b_1$ et $\ln b_2$ les deux constantes d'intégration, nous aurons :

$$\left.\begin{aligned} \ln p_1 &= -\frac{(Q_0)_1}{RT_1} + \left[\frac{F_1}{R} + 1\right] \ln T_1 + \frac{a_1}{R} T_1 + \ldots + \ln b_1 \\ \ln p_2 &= -\frac{(Q_0)_2}{RT_2} + \left[\frac{F_2}{R} + 1\right] \ln T_2 + \frac{a_2}{R} T_2 + \ldots + \ln b_2 \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

En généralisant la manière de voir de M. Bouzat, on pourra poser en désignant par ϖ_1, ϖ_2, θ_1, θ_2 des constantes

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \varpi_1 \varphi \\ p_2 &= \varpi_2 \varphi \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= \theta_1 \tau \\ T_2 &= \theta_2 \tau \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

En transportant ces valeurs dans les équations (6)

$$\ln \varpi_1 + \ln \varphi = -\frac{(Q_0)_1}{R\theta_1\tau} + \left[\frac{F_1}{R} + 1\right][\ln \theta_1 + \ln \tau] + \frac{a_1}{R}\theta_1\tau + \ldots\ldots + \ln b_1$$

$$\ln \varpi_2 + \ln \varphi = -\frac{(Q_0)_2}{R\theta_2\tau} + \left[\frac{F_2}{R} + 1\right][\ln \theta_2 + \ln \tau] + \frac{a_2}{R}\theta_2\tau + \ldots\ldots + \ln b_2$$

Retranchant membre à membre et faisant passer dans le 2me membre tous les termes constants :

$$\frac{1}{R\tau}\left[\frac{(Q_0)_2}{\theta_2} - \frac{(Q_0)_1}{\theta_1}\right] + \ln \tau \left[\frac{F_1 - F_2}{R}\right] + \frac{\tau}{R}[a_1\theta_1 - a_2\theta_2] = C^{te} \quad (9)$$

Digitized by Google

Cette équation devant se vérifier quelque soit τ, il en résulte :

$$\text{(I)}' \qquad \frac{(Q_0)_2}{\theta_2} - \frac{(Q_0)_1}{\theta_1} = 0$$

$$\text{(II)}' \qquad F_1 - F_2 = 0$$

$$\text{(III)}' \qquad a_1\theta_1 - a_2\theta_2 = 0$$

. . . . . .

θ_1 et θ_2 peuvent être remplacés par les grandeurs T_1 et T_2 qui leur sont proportionnelles, d'où

$$\text{(I)} \qquad \frac{(Q_0)_1}{T_1} = \frac{(Q_0)_2}{T_2}$$

$$\text{(II)} \qquad F_1 = F_2$$

$$\text{(III)} \qquad a_1T_1 = a_2T_2$$

. . . . . .

Telles sont les relations nécessaires — et il y en a autant que de coefficients thermiques à considérer — pour que la loi de Trouton soit applicable en toute rigueur. Ces conditions ne seront pas satisfaites en général simultanément.

§ 3. — La loi de Trouton peut être exprimée analytiquement de bien des manières, indépendamment de celles qui ont été mentionnées plus haut.

Si l'on divise par T_1 la première des équations (4) et par T_2 la seconde :

$$\left.\begin{aligned} \frac{Q_{T_1}}{T_1} &= \frac{(Q_0)_1}{T_1} + F_1 + a_1T_1 \ldots \\ \frac{Q_{T_2}}{T_2} &= \frac{(Q_0)_2}{T_2} + F_2 + a_2T_2 \ldots \end{aligned}\right\}$$

En tenant compte des conditions (I) (II) (III ...

$$\frac{Q_{T_1}}{T_1} = \frac{Q_{T_2}}{T_2} \qquad (10)$$

Digitized by Google

Expression de même forme que la loi de Trouton, mais dans laquelle figurent les chaleurs de réaction à volume constant au lieu des chaleurs de réaction à pression constante.

D'une manière plus générale on aura :

$$\frac{Q_{T_1'}}{T_1} = \frac{(Q_0)_1}{T_1} + F_1 \frac{T_1'}{T_1} + a_1 T_1' \frac{T_1'}{T_1} \ldots$$

$$\frac{Q_{T_2'}}{T_2} = \frac{(Q_0)_1}{T_2} + F_2 \frac{T_2'}{T_1} + a_2 T_2' \frac{T_2'}{T_2} \ldots$$

Mais d'après (8)

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1'}{T_2}$$

$$\frac{T_1'}{T_1} = \frac{T_2'}{T_2}$$

d'où

$$\frac{Q_{T_1'}}{T_1} = \frac{Q_{T_2'}}{T_2} \qquad (11)$$

$$\frac{Q_{T_1}}{Q_{T_2}} = C^{te} \qquad (12)$$

Cette relation peut présenter un certain intérêt dans le calcul approché des pressions des systèmes monovariants qui admettent une phase gazeuse.

§ 4. — Si la chaleur de réaction à volume constant ne varie pas avec la température, on peut intégrer immédiatement l'équation (5) :

$$\ln p_1 = -\frac{Q_1}{RT_1} + \ln T_1 - \ln B_1$$

$$\ln p_2 = -\frac{Q_2}{RT_2} + \ln T_2 - \ln B_2$$

Digitized by Google

Si l'on admet la loi de Trouton, on aura pour $p_1 = p_2$

$$\ln T_1 - \ln T_2 = + [\ln B_1 - \ln B_2]$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{B_1}{B_2}$$

Le rapport des constantes d'intégration est égal à la constante de la relation de Ramsay et Young.

§ 5. — Si la chaleur de réaction à pression constante ne varie pas avec la température, on aura (Le Chatelier)

$$\ln p = -\frac{q}{RT} + \ln B$$

pour deux systèmes dont les tensions seront égales.

$$-\frac{q_1}{RT_1} + \ln B_1 = -\frac{q_2}{RT_2} + \ln B_2$$

Si l'on admet la loi de Trouton

$$B_1 = B_2$$

Ce résultat mérite d'être rapproché de l'approximation que fait M. Nernst lorsqu'il admet que les constantes d'intégration qu'il a appelées les *constantes chimiques* ont la même valeur (3 environ si la pression est exprimée en atmosphères et si l'on substitue les logarithmes vulgaires aux logarithmes népériens). [J. de Ch. phys., t. VIII, p. 253, 5 juin 1910]).

§ 5. — Parmi les conditions (I) (II) (III), celle qui paraît être la plus générale est, selon toutes vraisemblances, la relation II :

$$F_1 = F_2$$

Elle exprime qu'au zéro absolu on a

$$\frac{dQ}{dT} = 0$$

Comme les systèmes considérés ne sont pas des systèmes con-

Digitized by Google

densés — puisqu'ils admettent une phase gazeuse — cette relation diffère de celle qu'a admise Nernst dans son récent théorème. Mais il est intéressant de signaler que Nernst l'a établie théoriquement, indépendamment de son nouveau principe, par deux voies différentes que nous allons rappeler.

1° Si l'on représente par ϖ et τ la température et la pression critique et par α' une constante spécifique, on peut substituer à l'approximation de Van der Waals

$$\lg \frac{p}{\varpi} = \alpha \left[\frac{\tau}{T} - 1 \right]$$

dans laquelle p représente la tension de vapeur d'un liquide l'équation suivante, plus rigoureuse :

$$\lg \frac{\varpi}{p} = 1{,}75 \lg \frac{\tau}{T} + \alpha' \left[\left(\frac{\tau}{T} - 1 \right) - \frac{1}{2{,}36} \left(1 - \frac{\tau}{T} \right) \right]$$

$$\lg p = - \alpha' \frac{\tau}{T} + 1{,}75 \lg T - \frac{\alpha'}{2{,}36} \frac{\tau}{T}$$
$$+ \alpha' \,.\, 1{,}424 + \lg \varpi - 1{,}75 \lg \tau \,.$$

Si l'on rapproche cette équation de (6) on a :

$$\left[\frac{F_1}{R} + 1 \right] = \left(\frac{F_2}{R} + 1 \right) = 1{,}75$$
$$F_1 = F_2 = 1{,}5 \text{ env.}$$

quels que soient les systèmes considérés.

2° Suivant la théorie d'Einstein et les expériences de Nernst, la chaleur spécifique des corps solides ou liquides tendrait vers zéro au zéro absolu. D'autre part, d'après la théorie cinétique, la chaleur moléculaire d'un gaz ne peut descendre au-dessous de 4,963. Il s'agit évidemment de la chaleur moléculaire à pression constante. Pour passer à la chaleur moléculaire à volume constant, nous devrons retrancher la valeur de $R = 1{,}98$, d'où

$$F_1 = F_2 = 3 \text{ (environ).}$$

Digitized by Google

Quantitativement, la valeur de F varie du simple au double suivant que l'on adopte le premier ou le second raisonnement, mais l'un et l'autre conduisent au même résultat qualitatif.

Nous admettrons donc, dans ce qui va suivre, que l'on a approximativement, d'une manière très générale

$$F_1 = F_2 .$$

§ 6. — Si dans les équations (6) on fait

$$p_1 = p_2$$

on a :

$$\frac{T_1^{\frac{F_1}{R}+1}}{T_2^{\frac{F_2}{R}+1}} = \frac{b_2}{b_1} e^{\frac{1}{R}\left[\frac{(Q_0)_1}{T_1} - \frac{(Q_0)_2}{T_2} + \alpha T_1 - \alpha T_2\right]} \tag{13}$$

En admettant que F_1 et F_2 diffèrent peu l'un de l'autre, on pourra les remplacer par leur valeur moyenne. D'où

$$\lg \frac{T_1}{T_2} = \frac{2R}{F_1 + F_2 + 2R} \lg \frac{\bar{b}_1}{\bar{b}_2} + \frac{1}{T_1}\left[1 - \frac{T_1 (Q_0)_2}{T_2 (Q_0)_1}\right] \frac{2 (Q_0)_1}{F_1 + F_2 + 2R} \lg e + T_1 \left[1 - \frac{T_2 a_2}{T_1 a_1}\right] \frac{2a_1}{F_1 + F_2 + 2R} \lg e \tag{14}$$

$\frac{T_1}{T_2}$ variant lui-même très peu, l'équation précédente pourra être mise sous la forme suivante en désignant par A, α et β trois constantes

$$\lg \frac{T_1}{T_2} = A + \frac{\alpha}{T_1} + \beta T_1 \tag{15}$$

Expression simple qui donnera pour $\frac{T_1}{T_2}$ une première approximation.

Digitized by Google

Nous verrons plus loin que cette approximation se confond avec les valeurs observées (aux erreurs de mesures près) dans le cas où les systèmes (1) et (2) ne sont pas trop différents.

§ 7. — Il est bien évident que si une expression varie suffisamment peu pour qu'on puisse la considérer comme constante dans une première approximation, on pourra toujours ensuite considérer cette constante comme le premier terme d'un développement en série et obtenir une relation plus rigoureuse en augmentant le nombre des termes. Plus on voudra serrer de près les faits, plus les expressions chargées de les représenter seront en général compliquées. Mais parmi ces expressions plus compliquées, il convient de distinguer celles dont les termes de correction sont empiriques et celles dont les termes de correction se rattachent aux théories générales. Leur valeur en est absolument différente, et les dernières sont justement considérées comme préférables. Les premières sont empiriques et les secondes sont rationnelles.

Ainsi la formule (2)

$$\frac{T_1}{T_2} = A + B(T_1 - T_2) \qquad (2)$$

de Ramsay et Young est empirique, et la formule (15)

$$\lg \frac{T_1}{T_2} = A + \frac{\alpha}{T_1} + \beta T_1 \qquad (15)$$

est rationnelle.

En fait, si l'on construit des courbes à partir des données expérimentales en portant $\frac{T_1}{T_2}$ comme ordonnées et $T_1 - T_2$ comme abscisses, on n'obtient pas des droites, mais des courbes plus ou moins cintrées. La formule (2) substitue arbitrairement une corde à la courbe elle-même, et il faut s'attendre à un fléchissement des valeurs calculées entre les points où la corde coupe la courbe. Cette formule ne sera d'ailleurs valable que pour un

Digitized by Google

intervalle assez restreint de température. Au contraire, si l'on porte en ordonnées $\frac{T_1}{T_2}$ et T_1 en abscisses, on obtient des courbes

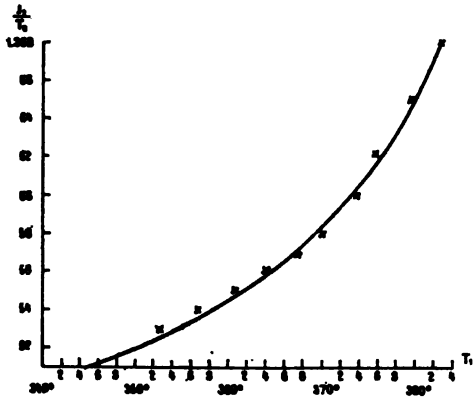


Fig. 1.

Systèmes $ZnCl^2$, $4NH^3$ – NH^4Cl, $3NH^3$.

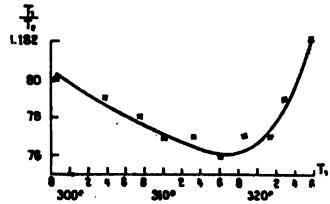


Fig. 2.

Systèmes $CaCl^2$, $4NH^3$ — NH^4Cl, $3NH^3$.

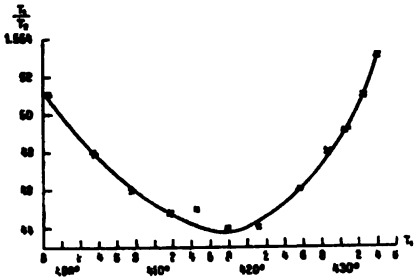


Fig. 3.

Systèmes $MgCl^2$, $6NH^3$ — NH^4Cl, $3NH^3$.

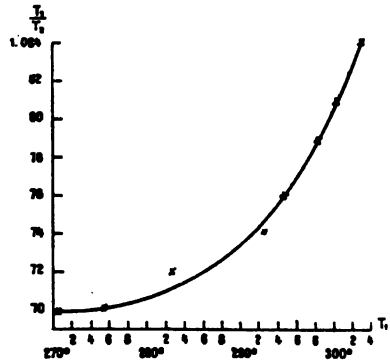


Fig. 4.

Systèmes NH^4Br, NH^3 — NH^4Cl, $3NH^3$.

qui, aux erreurs expérimentales près, se confondent avec les courbes théoriques.

Digitized by Google

§ 8. — Les tableaux suivants ont été dressés en utilisant les nombres qui figurent dans le mémoire de M. Bouzat.

$$\begin{cases} \text{Système (1)} & NH^4Br \,.\, NH^3 \\ \text{Système (2)} & NH^4Cl \,.\, 3NH^3 \end{cases}$$

$$\lg \frac{T_1}{T_2} = -1{,}6043 + \frac{227{,}670}{T_1} + 0{,}00293017\, T_1$$

T_1	$\frac{T_1}{T_2}$ Obs.	$\frac{T_1}{T_2}$ Calc.
270,5	1,070	1,071
275,2	1,070	1,070
282,5	1,072	1,070
292,6	1,074	1,074
294,8	1,076	1,076
298,6	1,079	1,079
300,3	1,081	1,081
303,2	1,084	1,084

$$\begin{cases} \text{Système (1)} & ZnCl^2 \,.\, 4\,NH^3 \\ \text{Système (2)} & NH^4Cl \,.\, 3\,NH^3 \end{cases}$$

$$\lg \frac{T_1}{T_2} = -0{,}91904 + \frac{181{,}379}{T_1} + 0{,}0015187\, T_1$$

T_1	$\frac{T_1}{T_2}$ Obs.	$\frac{T_1}{T_2}$ Calc.
341,5	1,351	1,351
347,5	1,352	1,351
352,6	1,353	1,352
356,9	1,354	1,353
360,7	1,355	1,354
364,2	1,356	1,355
367,3	1,357	1,357
370,2	1,358	1,359
372,8	1,360	1,360
375,3	1,362	1,362
377,3	1,363	1,364
379,3	1,365	1,365
381,1	1,367	1,367
382,6	1,368	1,368

Digitized by Google

$$\left\{\begin{array}{ll}\text{Système (1)} & CaCl^2,\ 4NH^3\\ \text{Système (2)} & NH^4Cl,\ 3NH^3\end{array}\right.$$

$$\lg\frac{T_1}{T_2} = -\ 2{,}87944 + \frac{462{,}979}{T_1} + 0{,}0046890\ T_1$$

T_1	$\frac{T_1}{T_2}$ Obs.	$\frac{T_1}{T_2}$ Calc.
298,5	1,180	1,186
303,3	1,179	1,182
307,1	1,178	1,178
310,2	1,177	1,177
313,2	1,177	1,176
315,8	1,176	1,176
318,4	1,177	1,177
320,9	1,177	1,178
323,1	1,179	1,179
325,4	1,182	1,181

$$\left\{\begin{array}{ll}\text{Système (1)} & MgCl^2,\ 6NH^3\\ \text{Système (2)} & NH^4Cl,\ 3NH^3\end{array}\right.$$

$$\lg\frac{T_1}{T_2} = -\ 2{,}27799 + \frac{513{,}071}{T_1} + 0{,}0029646\ T_1$$

T_1	$\frac{T_1}{T_2}$ Obs.	$\frac{T_1}{T_2}$ Calc.
399,0	1,551	1,551
403,5	1,548	1,548
407,4	1,546	1,546
411,3	1,545	1,545
414,7	1,545	1,544
417,8	1,544	1,544
420,8	1,544	1,545
425,5	1,546	1,546
425,9	1,546	1,546
428,2	1,548	1,548
430,4	1,549	1,549
432,5	1,551	1,551
434,3	1,553	1,552

Digitized by Google

$$\begin{cases} \text{Système (1)} & NH^4Cl \,.\, 3\,NH^3 \\ \text{Système (2)} & H^2O \quad \text{(valeurs des tables de Landolt)} \end{cases}$$

$$\lg \frac{T_1}{T_2} = 0{,}83318 - \frac{117{,}674}{T_1} - 0{,}002008\, T_1$$

T_1	$\frac{T_1}{T_2}$ Obs.	$\frac{T_1}{T_2}$ Calc.
252,8	0,7246	0,7246
257,2	0,7227	0,7229
260,6	0,7205	0,7217
263,6	0,7192	0,7202
266,2	0,7183	0,7188
268,5	0,7170	0,7174
270,6	0,7161	0,7161
272,5	0,7152	0,7148
274,0	0,7143	0,7137
275,4	0,7135	0,7129
276,7	0,7122	0,7117
277,8	0,7109	0,7109
278,8	0,7091	0,7102
279,6	0,7077	0,7094
280,3	0,7060	0,7088

Université de Paris, Laboratoire de Chimie Minérale,
Mars 1911.

Digitized by Google

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée a Paris en 1908)

Secrétariat : 98, rue du Cherche-Midi, Paris, VIme.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

Séance du 1er juillet 1911.

Présidence de M. P. Langevin, président.

Le procès-verbal du 14 juin est adopté à l'unanimité.

Correspondance. — La Société a reçu pour la bibliothèque un exemplaire de la thèse de doctorat de M. V. Broniewski : « Recherches sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium ».

1° Elections :

Après dépouillement du scrutin, Mlle Pont, MM. Gaudechon, J. Nannan, J. Danysz, E.-J. Dupuy, Tourneux, Wl. Kistiakowsky, J. Séjourné, H. Fohanno, E. Tassilly, L. Joly, de la Morinière, P. Bary, Dejust, sont déclarés membres de la Société.

2° Présentations :

M. Boitreau, sous-chef de travaux à l'Ecole de Physique et de Chimie, présenté par MM. A. Brochet et H. Copaux.

M. Villey, présenté par MM. P. Langevin et C. Marie.

3° Communications :

E. Cardoso : *Contribution à l'étude de l'état critique.*

M. Cardoso indique le principe de la méthode qu'il a élaborée avec MM. Arni et Bell et qui lui a permis de reviser les constantes critiques (température, pression) d'un certain nombre de gaz.

L'auteur fait ensuite connaître l'ensemble des résultats numériques obtenus au cours de ses recherches qui sont réunis dans le tableau suivant :

Auteurs.	Gaz.	t_c (centigrade).	p_c (atmosphères).
Cardoso et Arni	C_2H_4	9,5	50,8
» »	N_2O	36,5	71,95
» »	H_2S	100,4	89,30

Digitized by Google

Auteurs.	Gaz	t_c (centigrade).	p_c (atmosphères).
Cardoso et Bell	CO_2	31,0	73,0
» »	C_2H_6	32,1	49,0
» »	SO_2	157,15	77,95
Cardoso et Baume	C_2N_2	128,1	59,8
» »	C_2H_2	35,5	61,7
Cardoso et Giltay	NH_3	132,9	113,10
Cardoso et Germann	HCl	51,3	83,6

L'auteur mentionne sommairement ensuite les résultats de ses recherches sur l'opalescence critique. Ces expériences ont été faites en agitant, au moyen d'un agitateur électromagnétique, la masse comprimée. Les gaz étudiés ont été : C_2H_4, N_2O, CO_2, C_2H_6, C_2N_2, C_2H_2, NH_3. Pour tous ces gaz, sauf l'éthane, il a constaté que l'opalescence se produit à $^8/_{10}$° en dessous du point critique et prend fin au point critique lui-même : il la considère comme un phénomène mécanique (suspension de gouttelettes de liquide dans la phase gazeuse en raison des densités très voisines des deux phases).

L'auteur termine son exposé en signalant les premiers résultats sur les densités orthobares de SO_2. Dans ces mesures, l'auteur a de nouveau eu recours à un agitateur électromagnétique. Il a obtenu les meilleurs résultats en effectuant les mesures à température constante et en agitant le liquide seulement (destruction de l'action de la pesanteur et favorisation de la vaporisation).

Le diamètre de SO_2 s'infléchit légèrement à 4° du point critique et conduit à une densité critique inférieure de 1 % à la valeur déduite du diamètre rectiligne (0,514 au lieu de 0,520). Ce résultat est attribuable à deux causes possibles :

1° Au dispositif expérimental lui-même et alors on pourrait admettre *a)* la formation de vésicules en suspension dans la phase gazeuse, *b)* retards de vaporisation.

2° Le phénomène est réel et alors il doit être relié analytiquement à l'équation des fluides. M. G. Baume s'est joint à l'auteur pour effectuer cette étude dont les résultats seront prochainement publiés.

M. Georges Baume : *Courbes de fusibilité des mélanges gaseux aux basses températures.*

Après avoir rappelé l'importance, déjà signalée par Ph.-A. Guye, de l'emploi de l'analyse thermique pour l'étude du mécanisme des réactions de substitution, des combinaisons oxoniennes (valence) et des écarts constatés dans l'activité optique des solutions, l'auteur indique les raisons chimiques et techniques qui l'ont amené à entreprendre l'étude des courbes de fusibilité des systèmes binaires formés de deux gaz (dans les conditions normales de température et de pression) ou d'un gaz et d'un liquide ; il décrit ensuite sommairement la méthode dont il a fait connaître le principe en 1909 (condensation, au moyen d'air liquide, dans un tube cryoscopique convenablement disposé, de quantités connues de gaz, mesurées volumétriquement dans deux ballons jaugés) [1].

L'auteur termine son exposé en signalant deux groupes de résultats obtenus au cours de ses recherches et qui sont parmi les plus intéressants au point de vue strictement chimique : au premier appartiennent ceux qui ont trait aux combinaisons oxoniennes (le corps oxonien choisi a été l'oxyde de méthyle) ; le second groupe comprend divers systèmes permettant de mettre en évidence la formation de composés d'addition dans certaines réactions simples de la chimie des alcools (l'alcool employé a été l'alcool méthylique). *Ces systèmes sont par suite les types oxoniens ou alcooliques les plus simples que l'on puisse réaliser.*

Le tableau suivant contient la liste des systèmes mentionnés, ainsi que quelques-unes de leurs propriétés signalées par l'auteur dans sa communication : un certain nombre de ces résultats ont été obtenus avec la collaboration de MM. les Drs F.-L. Perrot, G.-P. Pamfil et A.-F.-O. Germann :

[1] Cf., Journ. Chim. phys., IX, p. 245, 1911.

Digitized by Google

1er groupe.

Système.	Propriétés.
$(CH_3)_2O$ — HCl (G. Baume)	2 max. : $(CH_3)_2O$ + HCl (Friedel); — $(CH_3)_2O$ + 4HCl. — Verres incristallisables dans la région intermédiaire.
$(CH_3)_2O$ — SO_2 (G. Baume)	1 max. : $(CH_3)_2O$ + SO_2.
$(CH_3)_2O$ — NH_3 (Baume et Perrot)	1 max. : aplati $(CH_3)_2O$ + NH_3, compris entre 2 eutectiques et caractérisé par 2 *solides* différents.
$(CH_3)_2O$ — H_2S (id.)	1 max. : $(CH_3)_2O$ + H_2S.
$(CH_3)_2O$ — NO (Baume et Germann)	1 combin. dissociée $(CH_3)_2O$ + 2NO.
$(CH_3)_2O$ — C_2H^4 (id.)	1 combin. dissociée $(CH_3)_2O$ + C_2H_4.
$(CH_3)_2O$ — CO_2 (Baume et Perrot)	Pas de combinaison.

2e groupe.

CH_3OH — HCl (Baume et Pamfil)	Verres incristallisables sauf au milieu du diagramme, où un maximum très net a été caractérisé (CH_3OH + HCl).
CH_3OH — NH_3 (Baume et Perrot)	1 max. : CH_3OH + NH_3.
CH_3OH — H_2S (id.)	Pas de combinaison.
CH_3OH — CO_2 (id.)	Pas de combinaison.

Parmi les conclusions que l'on peut déduire de ces résultats, se trouvent :

1° l'obtention de réactions de substitution, à température plus élevée, avec tous les systèmes alcooliques étudiés qui présentent des combinaisons d'addition à basse température ;

2° l'impossibilité de considérer comme immuable et strictement basique l'oxygène oxonien. En d'autres termes, CH_3OH et $(CH_3)_2O$, considérés comme *eaux substituées*, jouent dans leurs combinaisons le même rôle que l'eau, tantôt acide, tantôt basique.

L'auteur poursuit actuellement ses recherches sur des questions analogues pour les raisons précédemment indiquées.

E. Briner : *Réactions chimiques dans les systèmes gazeux fortement comprimés.*

L'action de la pression sur les systèmes en équilibre est, comme on le sait, soumise à la règle du déplacement de l'équilibre. Mais lorsqu'un système est plus ou moins éloigné de son état d'équilibre le plus stable, il n'est guère possible de prévoir, d'une façon précise tout au moins, les processus chimiques qui peuvent intervenir et la valeur des pressions capables de provoquer ces phénomènes.

Dans une série de recherches, dont une grande partie ont été faites en collaboration avec le regretté A. Wroczynski, l'auteur a étudié au point de vue chimique l'action de pressions élevées (de l'ordre de plusieurs centaines d'atmosphères) sur certains gaz ou mélanges gazeux.

Voici quelques résultats obtenus : Le mélange NO-HCl, qui aux basses températures fournit un corps rouge vineux, donne lieu, à la température ordinaire et aux pressions élevées, à la formation de chlorure de nitrosyle et d'eau. Par élévation de la pression, le mélange NO-SO_2 donne un corps solide blanc, le gaz NO se décompose avec formation d'anhydride nitreux.

Digitized by Google

En faisant agir simultanément les élévations de pression et de température, d'autres gaz, tels que CO, C_2N_2, C_2H_2, ont également subi des transformations chimiques. Par contre, certains gaz, comme N_2O, résistent à ces actions, ce qui semble indiquer l'intervention d'influences spécifiques, en relation avec la nature et la disposition des liaisons moléculaires. Il faut conclure de ces recherches que des gaz ou mélanges gazeux, réputés comme pratiquement stables aux pressions modérées, peuvent devenir le siège de phénomènes chimiques appréciables, à des pressions suffisamment élevées.

M. Ph.-A. Guye présente quelques réflexions sur l'*organisation des travaux de recherches dans les laboratoires de chimie physique* et passe en revue les divers facteurs favorables, selon lui, à l'intensité de la bonne production scientifique. Des deux moyens principaux à mettre en œuvre, — perfectionnement de l'outillage de laboratoire et amélioration du rendement de chaque expérimentateur, — il pense que c'est sur le second que le chef de laboratoire doit porter principalement son attention.

Il développe ensuite quelques-unes des conditions qui assurent un bon rendement de l'expérimentateur : une des plus importantes doit résider dans l'atmosphère morale du laboratoire, qui doit être amicale, de façon que chacun prenne plaisir à son propre travail et à celui qui se fait autour de lui, de façon aussi à développer de plus en plus la collaboration de tous à l'œuvre de chacun.

Un second facteur favorable résulte de l'entraînement graduel de chacun à exécuter des travaux expérimentalement de plus en plus difficiles ; le caractère de l'expérimentateur, qui dépend de son énergie devant les difficultés, se forme ainsi rapidement ; il acquiert ainsi la maîtrise de son sujet. Cet entraînement ne peut se réaliser complètement que si les débutants trouvent dans un laboratoire aide et appui de la part des anciens. Aux uns et aux autres, il convient d'exposer que le progrès de la science demande ces conditions.

Un troisième facteur, non moins important, réside dans le rajeunissement constant des cadres (assistants, chefs de travaux) qui maintient tout le monde, maître et élèves, constamment en haleine.

D'après son expérience personnelle, M. Guye estime que la production scientifique de la collectivité constituée par les diverses personnes travaillant dans un laboratoire de recherches où chacun s'efforce de satisfaire aux conditions précédentes est certainement doublée et peut-être même triplée si on la compare à ce que peuvent faire les mêmes individus travaillant de façon isolée.

Pierre Jolibois : *Sur les variétés allotropiques et sur le point de fusion de l'arsenic.*

L'auteur applique l'analyse thermique à l'étude des variétés allotropiques de l'arsenic. Le dispositif employé est celui du galvanomètre double de Le Chatelier et Saladin avec méthode différentielle de Robert Austen.

Il trouve ainsi que l'arsenic miroitant déposé par distillation sur un tube chauffé aux environs de 200° et l'arsenic obtenu par précipitation chimique ont un point de transformation irréversible qui se traduit par un dégagement de chaleur aux environs de 280°.

En prenant au lieu d'un tube de verre un tube de quartz, on peut, par cette méthode photographique, enregistrer le point de fusion à 850° environ.

Une surfusion d'environ 70° se produit au refroidissement. On peut d'ailleurs apercevoir la fusion des cristaux d'arsenic à 850° dans un tube de quartz transparent. La vapeur qui surmonte le liquide est jaune.

En résumé, l'arsenic gris est stable à toutes les températures jusqu'à 850°.

L'arsenic miroitant est instable à toute les températures et se transforme d'une manière irréversible en arsenic gris au voisinage de 280°. Le point de fusion par deux méthodes différentes est 850°,10.

Digitized by Google

SÉANCE DU 25 OCTOBRE 1911

PRÉSIDENCE DE M. P. LANGEVIN, Président.

Le procès-verbal du 1er juillet est adopté à l'unanimité.

Correspondance. — La Société a reçu pour la bibliothèque un exemplaire de l'ouvrage de M. G. Urbain : *Introduction à l'étude de la Spectrochimie.* Cours professé à la Faculté des Sciences. (Hermann, éditeur, Paris.)

Le Secrétaire général annonce que la Conférence de M. Gaubert : *Recherches récentes sur le facies des cristaux* est parue ; les membres de la Société pourront la recevoir franco en envoyant la somme de 1 fr. 10 au trésorier de la Société M. A. Brochet, 10, rue Vauquelin.

1° Présentation :

M. Marcel TOURNIER, présenté par MM. Copaux et Saphores.

2° Communication :

L. BRUNINGHAUS : *Sur la loi de Stokes et sur une relation générale entre l'absorption et la phosphorescence.*

L'auteur précise et généralise une relation précédemment observée entre l'absorption et la phosphorescence.

Pour les corps phosphorescents à spectres continus, cette relation généralise une remarque faite en 1878 par Lommel sur quelques corps particuliers : *Le maximum M de la bande de phosphorescence est toujours situé plus près de l'extrémité rouge du spectre que le maximum M' de la bande d'absorption.*

Cette loi peut être étendue aux spectres discontinus en faisant la convention de considérer les groupes de bandes de phosphorescence et d'absorption dans leur ensemble, à la façon de larges bandes uniques qui occuperaient la même place. L'auteur montre sur un grand nombre d'exemples que, dans ces conditions, on peut énoncer la loi : *Chaque groupe de phosphorescence se trouve toujours plus rapproché, dans son ensemble, de l'extrémité rouge du spectre, que le groupe d'absorption qui lui est adjacent.*

Enfin, ces deux énoncés peuvent être réunis dans l'énoncé unique suivant : *Tous les corps phosphorescents solides ou liquides présentent, dans les spectres visible et ultra-violets (qui seuls ont été observés) une prédominance de grands pouvoirs émissifs pour des radiations de longueurs d'onde plus grande que celles qu'ils absorbent fortement.*

Cette loi remplace la loi de Stokes, reconnue inexacte, comme solution du problème des relations entre l'excitation de la phosphorescence par une radiation déterminée, et le spectre de phosphorescence correspondant.

Mlle E. FEYTIS : *Etude magnétique de quelques sels solides. — Rôle de l'eau de cristallisation.*

L'exactitude de la formule d'additivité des magnétismes n'étant pas suffisamment établie pour les solutions de sel dans l'eau, il a paru préférable à l'auteur de déterminer directement les coefficients d'aimantation des sels solides.

On a reconnu que les coefficients d'aimantation caractérisent la nature des ions que peut donner le sel, que ces ions soient libérés ou non. Tous les sels de cobaltamines et de platinamines étudiés sont diamagnétiques, accusant ainsi le degré de dissimulation du Cobalt et du Platine dans la molécule solide. Il y a

Digitized by Google

dans les mesures magnétiques un moyen de traduire numériquement certaines indications sur la constitution des sels solides.

On a examiné en particulier le rôle de l'eau d'hydratation des sels cristallisée. Pour cela on a mesuré les coefficients d'aimantation des différents hydrates d'un même sel. Les résultats figurent dans le tableau suivant :

SULFATES	$8H^2O$	$7H^2O$	$6H^2O$	$5H^2O$	$4H^2O$		ANHYDRE	
					Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
Cuivre	—	—	—	5,9	8,6	8,6	8,6	9,6
Nickel	—	—	15,6	—	24,1	23,8	25,5	27,8
Cobalt	—	35	—	—	53,6	53,2	60,8	60,0
Samarium . .	2,6	—	—	—	—	—	3,43	3,39
Gadolinium .	74,7	—	—	—	—	—	92,6	92,7

Du point de vue magnétique, quatre des molécules de $SO_4Cu . 5H_2O$ doivent être considérées comme de l'eau d'addition. Celle de $SO_4Cu . H_2O$ dont le magnétisme est complètement masqué apparait comme de l'eau de constitution.

On a un résultat analogue pour la dernière molécule d'eau du sulfate de nickel.

Pour les autres sels, aucun caractère de complexité n'est indiqué par le magnétisme.

SÉANCE DU 8 NOVEMBRE 1911

PRÉSIDENCE DE M. P. LANGEVIN, Président.

Le procès-verbal du 25 octobre est adopté à l'unanimité.

1° **Présentations :**

M. BOUCHONNET, préparateur à la Faculté des Sciences, présenté par MM. Beilly et Rullier;

M. P. RAZET, ancien élève de l'Ecole de Physique et de Chimie, présenté par MM. Scal et Ed. Urbain.

2° **Communication :**

E. FOUARD : *L'Osmométrie des solutions salines est en désaccord avec la théorie d'Arrhénius.*

L'hypothèse de dissociation ionique exige qu'une méthode osmométrique donnant le poids moléculaire d'un sel dissociable conduise à une valeur de ce dernier toujours inférieure à la molécule-gramme chimique. La méthode différentielle déjà décrite par l'auteur a été appliquée par lui aux sels suivants : ClK, $BaCl_2$, SO_4Cu, SO_4K_2. Chaque valeur osmométrique a été contrôlée au point de vue du phénomène d'absorption de la membrane, antérieurement étudié par l'auteur, et, en outre, au point de vue de la semi-perméabilité, toujours imparfaite vis-à-vis des sels. Les nombres obtenus, au lieu d'être plus petits, sont tous supérieurs au M chimique et tendent vers sa valeur exacte, pour une dilution infinie, dans le cas des sels ClK, SO_4Cu; pour le $BaCl_2$, le M osmométrique, partant du M chi-

Digitized by Google

mique 208, augmente jusqu'à une valeur constante 820, qui correspondrait à la formation d'un hydrate connu $BaCl_2, 6H_2O$. Par contre, pour le K_2SO_4, la coïncidence des nombres osmométriques avec ceux de la théorie d'arrhénius est parfaite. L'auteur a d'ailleurs retrouvé dans les mesures osmotiques de Pfeffer sur le nitrate de potasse une série absolument analogue à celle de KCS et $CuSO_4$.

Ce groupe d'exceptions, sur des sels dont la structure est réputée aussi simple, est incompatible avec la théorie des ions. La décroissance régulière du poids moléculaire osmométrique de ces sels, qui reste toujours supérieur au poids moléculaire chimique exact, entraîne une autre interprétation : le sel subirait une dissociation dans l'eau, dissociation non fractionnaire d'une molécule isolée, telle que la dissociation ionique, mais une segmentation d'un agrégat moléculaire dont le degré de condensation est variable, décroissant au maximum jusqu'à l'unité, dans des solutions de plus en plus étendues. Ces recherches seront d'ailleurs poursuivies.

M. Girard fait observer que la méthode utilisée par de Vries (plasmolyse) pour la détermination des pressions osmotiques des solutions d'électrolytes, est identique, quant au principe, à la méthode différentielle de M. Fouard. Les résultats, très différents de ceux de de Vries, obtenus par M. Fouard, peuvent peut-être s'expliquer par l'entrée en jeu, dans les expériences de M. Fouard, de deux facteurs électrostatiques dont M. Girard a reconnu le rôle prépondérant dans l'osmose des solutions d'électrolytes : « couche double » d'Helmholz le long des tubes capillaires dont l'assemblage compose la membrane, et champ électrique correspondant à la différence de potentiel du système liquide cloisonné. Ces facteurs électriques, capables d'introduire de très sérieuses perturbations, n'intervenaient justement pas dans les expériences de de Vries.

Le Secrétaire,

C. Marie.

Digitized by Google

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

LIVRES

Arrhenius (Sv.) **Die Vorstellung vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten.** (Les conceptions cosmogéniques dans la suite des temps), traduction allemande de M. L. Bamberger. *25×17, 207 p., Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1911.* — Cet ouvrage fait suite à l'œuvre bien connue du même auteur « Das Werden der Welten ». Il y passe en revue les conceptions cosmogéniques de l'humanité, depuis les temps les plus reculés jusqu'à l'époque actuelle, en mettant en lumière les contributions de la science moderne, notamment celles qui dérivent des conceptions énergétiques. La lecture de ce livre se recommande par l'abondance des informations ainsi que par l'originalité de vues qui caractérise toutes les publications du savant professeur de Stockholm.

Arrhenius (Sv.). **Das Schicksal der Planeten** (Le sort des planètes), *22×15, 55 p., Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1911.* — Deuxième édition d'une étude très suggestive publiée par l'auteur en 1910 sur l'atmosphère des planètes.

Beltzer (F.-J.-G.). **La Chimie industrielle moderne, tome II. Métaux. Chimie organique.** *26×17, 798 p., Société d'Editions techniques, Paris, 1911,* — Le premier volume de ce traité a déjà été signalé à nos lecteurs (J. Ch. phys., t. 7, p. 541) auxquels nous avons déjà indiqué la préoccupation constante de l'auteur de laisser de côté les vieux clichés, pour se restreindre à la description des procédés modernes. La tâche était rendue ainsi plus difficile, et, bien que les divers chapitres n'aient pas tous, à cet égard, la même valeur, on peut recommander cet ouvrage à l'attention des chimistes.

Chalon (P.). **Les Explosifs modernes,** 3e édition, *25×17, 787 p., Ch. Beranger, Paris, 1911.* — Si l'étude des explosifs relève, à première vue, de la technique, elle constitue cependant un sujet du plus haut intérêt pour les savants auxquels elle fournit des exemples remarquables de réactions chimiques à grande vitesse, à des températures très élevées, sous des pressions très considérables. On pénètre ainsi dans un domaine à peu près inexploré de la chimie classique. Aussi convient-il de signaler ici le bel ouvrage de M. Chalon dans lequel on trouvera un exposé très clair des méthodes industrielles et des utilisations de tout genre concernant les explosifs modernes.

Duhem (P.). **Traité d'énergétique ou de thermodynamique générale.** *Tome I, 25×17, 528 p., Gauthier-Villars, Paris, 1911.* — Nul n'était mieux

Digitized by Google

préparé que M. Duhem, par ses études et travaux antérieurs, pour écrire ce traité d'énergétique dans lequel se trouvent établis et discutés les principes fondamentaux de cette doctrine moderne, qui, née de l'étude des phénomènes thermiques, s'étend aux domaines les plus variés, à la physique, à la mécanique, à la chimie et tend à pénétrer dans le domaine des sciences biologiques et même des sciences sociales. La revision qu'en donne M. Duhem était d'ailleurs absolument nécessaire; il importe en effet, aujourd'hui plus que jamais, de se rendre compte exactement des conventions sur lesquelles reposent les principes fondamentaux et les restrictions qu'ils comportent. Cette œuvre sera donc hautement appréciée de tous ceux qu'intéressent les problèmes de philosophie scientifique, de tous ceux aussi que leurs travaux conduisent à faire application des méthodes ou des principes de l'énergétique. L'ouvrage complet comprendra deux volumes. Nous nous bornons à signaler aujourd'hui la publication du tome I qui traite des sujets suivants : Conservation de l'Energie, Mécanique rationnelle, Statique générale, Déplacement de l'équilibre.

Escard (J.). **Les substances isolantes et les méthodes d'isolement utilisées dans l'industrie électrique**, *25×17, 818 p., Gauthier-Villars, Paris, 1911.* — L'étude des substances isolantes relevait jusqu'à présent de l'empirisme; aussi fallait-il chercher aux sources les plus diverses les renseignements qui les concernent. M. Escard a donc fait œuvre utile en réunissant, dans le volume que nous signalons ici, toutes les données principales relatives à l'origine, au mode de préparation et aux propriétés des substances isolantes. Ce livre contient un grand nombre de renseignements utiles et sera aussi bien accueilli des praticiens que des hommes de science.

Formanek (J.) et **Grandmougin** (E.). **Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege** (Etude et examen des colorants organiques par la spectroscopie). *IIe partie, Ire livraison 25×17, 164 p., J. Springer, Berlin, 1911.* — Nous avons indiqué précédemment (J. Ch. phys., t. 8, p. 53) quel est le plan de cet excellent et utile ouvrage; nous nous bornons à signaler aujourd'hui la publication de cette Ire livraison concernant la partie pratique. Nous reviendrons sur l'ensemble lorsque la dernière livraison aura paru.

Ley (H.). **Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen** (Les relations entre la couleur et la constitution des composés organiques), *23×16, 246 p., S. Hirzel, Leipzig, 1911.* — On trouvera dans cet ouvrage une bonne mise au point des connaissances théoriques actuelles sur les corps organiques colorés, ainsi qu'un résumé sommaire relatif aux méthodes expérimentales pour la détermination des spectres d'absorption. L'auteur a cherché à mettre son travail à la hauteur des travaux modernes; c'est ainsi qu'en raison de l'insuffisance des conceptions classiques sur la notion de valence, il a jugé utile de donner un aperçu des conceptions électroniques appliquées au phénomènes de l'absorption lumineuse. Avec raison, il a fait aussi une part importante à l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet.

Ostwald (W.). **Ueber Katalyse** (Sur la catalyse), *2e édition, 22×15, 39 p., Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1911.* — Discours prononcé par l'auteur à l'occasion de la délivrance du prix Nobel de chimie en 1909.

Digitized by Google

Righi (A.). **Kometen und Elektronen** (Comètes et électrons), traduction allemande de M. Max Iklé, *22×15, 64 p., Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1911.* — Petit opuscule composé à l'occasion du passage récent de la comète de Halley, et résumant les points de vue nouveaux de la physique pour l'étude des phénomènes cométaires.

Rutherford (E.). **Radiumnormalmasse und deren Verwendung bei radioaktiven Messungen** (Mesure normale du radium avec applications aux mesures de radioactivité), traduction allemande de M. B. Finkelstein, *22×15, 45 p., Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1911.* — Discussion et comparaison des tentatives relatives à l'établissement d'un système d'unités normales et propositions faites par la commission internationale nommée dans ce but au congrès de radiologie de Bruxelles en 1910.

Urbain (G.). **Introduction à l'étude de la spectrochimie,** *25×16, 248 p., A. Hermann et fils, Paris, 1911.* — Ce très intéressant ouvrage se recommande de façon spéciale à l'attention des chimistes. Le sujet est introduit d'une façon simple, presque élémentaire, qui permet à chacun d'organiser avec succès l'installation nécessaire pour faire de bonnes observations spectroscopiques. L'auteur passe ensuite en revue les diverses formes données aux applications de la spectrochimie, mais en mettant en première place les méthodes modernes qui, si fructueuses entre ses mains, ont contribué pour une large part à la découverte et à l'isolement du Lutecium et du Celtium. Le tout est exposé dans une forme claire et concise qui rend ce volume accessible à tous, et qui contribuera certainement à répandre les belles méthodes de travail dont la science est redevable à M. Urbain.

Van der Waals (J.-D.). **Die Zustandsgleichung** (L'équation d'état), *22×15, 24 p., Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1911.* Discours prononcé par l'auteur à Stockholm à l'occasion de la délivrance du prix Nobel de physique en 1910.

Vogel (G.-H.). **Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung** (L'acétylène : propriétés, fabrication, emploi), *24 × 17, 294 p., Otto Spamer, Leipzig, 1911.* — Cet ouvrage est le second volume d'une collection de monographies étendues sur la chimie industrielle, éditées sous la direction très compétente du Prof. Ferd. Fischer, à Göttingen. Le sujet de l'acétylène y est traité de façon complète, avec le concours de plusieurs spécialistes; toutes les questions qui peuvent intéresser le praticien sont développées avec beaucoup de soin. On y trouve en particulier des renseignements suffisamment détaillés concernant les divers emplois: acétylène dissous, éclairage, soudure autogène, moteurs, dispositions législatives, etc. P. G.

Digitized by Google

INDEX DES PERIODIQUES

I. Stoechiométrie.

Adams, E.-Q. Modification de la table périodique. Am. Soc., t. 33, p. 684-688 (1911). Schenectady.

Amann, J. Observations ultra-microscopiques. Z. Koll., t. 8, p. 197-198 (1911). Lausanne.

Andreas, J. La méthode de détermination des densités des solides par flottage. Z. ph. Ch., t. 76, p. 491-496 (1911). Leyde.

Baker, S.-M. Théorie sur la configuration de certains corps non saturés et son application aux cobaltamines et aux acides cinnamiques. Ch. N., t. 103, p. 102-103 (1911).

Baker, H.-B. et Adlam, G.-H.-J. Constance de l'eau de cristallisation dans les sels hydratés. Soc., t. 99, p. 507-517 (1911). Oxford.

Baly, E.-C.-C. Le spectre d'absorption du chlorobenzène, des dichlorobenzènes et des chlorotoluènes. Soc., t. 98, p. 856-858 (1911). Liverpool.

Baly, E. Théorie de l'isomérie géométrique et de la stéréoisomérie. Z. El. ch., t. 17, p. 211-217 (1911). Liverpool.

Barschall, H. Sur les chaleurs spécifiques des corps solides aux basses températures. Z. El. ch., t. 17, p. 341-345 (1911). Carlsruhe.

Barschall, H. Sur la chaleur de vaporisation de l'oxygène. Z. El. ch., t. 17, p. 345-348 (1911). Carlsruhe

Bary, P. Sur le mode de dissolutiou des matières colloïdales. C. R., t. 152, p. 1386-1388 (1911).

Baucelin, M. La viscosité des émulsions. C. R., t. 152, p. 1382-1384 (1911).

Baur, E. Sur le système périodique des éléments. Z. ph. Ch., t. 76, p. 569-583 (1911). Brunswick.

Baxter, G.-P. et Thorvaldson, T. Revision du poids atomique du fer. Poids atomique du fer météorique. Am. Soc., t. 33, p. 337-340 (1911). Cambridge, Mass.

Baxter, G.-P., Thorvaldson, T. et Cobb, V. Revision du poids atomique du fer. Analyse du bromure ferreux. Am. Soc., t. 33, p. 319-336 (1911). Cambridge, Mass.

Baxter, G.-P. et Woodward, T.-S. Spectre ultraviolet d'absorption des solutions aqueuses de chlorure de néodyme. Am. Soc., t. 33, p. 270-272 (1911). Harvard Univ.

Baxter, G.-P. et Chapin, H.-C. Revision du poids atomique du néodyme. Ire partie. Analyse du chlorure de néodyme. Ch. N., t. 103, p. 186-187, 195-197, 209-211 et 218-219 (1911).

Barry, A.-J. Occlusion de l'hydrogène par des alliages palladium-or. Soc., t. 99, p. 463-466 (1911). Cambridge.

Bigelow, S.-L. et Hunter, F.-W. Fonction des parois dans les phénomènes capillaires. J. ph. Ch., t. 15, p. 367-380 (1911). Univ. de Michigan.

Digitized by Google

Bingham, E.-C. Viscosité et fluidité de la matière dans les états d'agrégation et poids moléculaire des solides. Am., t. 45, p. 264-281 (1911).

Brichaux, A. Loi relative à la solubilité de l'ammoniaque à différentes températures et sous différentes pressions. Bl. Belg., t. 25, p. 145-153 (1911).

Burt, F.-P. et Gray, R.-W.-W. Poids d'un litre normal d'acide chlorhydrique et poids atomique du chlore. Ch. N., t. 103, p. 161-164 et 170-171 (1911).

Burt, F.-P. et Usher, F.-L. Poids atomiques relatifs de l'azote et du soufre. Pr. R. Soc., t. 85, p 82-98 (1911). Londres.

Callendar, H.-L. et Moss, H. Sur l'expansion absolue du mercure. Tr. R. Soc., t. 211, p. 1-32 (1911). Londres.

Clarke, F.-W. Dix-huitième rapport annuel du Comité des poids atomiques. Déterminations publiées en 1910. Am. Soc., t. 33, p. 261-270 (1911).

Clarke, L. 2.3-diméthylhexane. Am. Soc., t. 33, p. 520-531 (1911). Cambridge, Mass.

Claude, G. Sur les tubes lumineseents au néon. C. R., t. 152, p. 1377-1379 (1911).

Cohen, J.-B. Relation entre l'isomérie de position et l'activité optique. Partie IX. Rotation des éthers du menthyle des acides isomères fluoro- et iodobenzoïques et des dérivés halogénés des acides gras. Soc., t. 98, p. 1058-1066 (1911). Leeds.

Cornish, E. Densités de solution de savon. Z. ph. Ch., t. 76, p. 210-211 (1911).

Crocker, J.-C. et Matthews, F. Acides picraminobenzoïques et leurs sels. Soc., t. 99, p. 301-313 (1911). Londres.

Crymble, C.-R., Stewart, A.-W., Wright, R. et Glendinning, W.-G. Influence des chaines conjuguées sur le pouvoir absorbant. I. Spectre d'absorption de quelques dérivés du benzène. Soc., t. 99, p. 451-462 (1911). Belfast.

De Paepe, D. Solubilité réciproque du carbonate sodique et du bicarbonate sodique dans l'eau. Bl. Belg., t. 25, p. 173-177 (1911).

Drucker, K. et Kassel, R. Fluidité des mélanges binaires. Z. ph. Ch., t. 76, p. 367-384 (1911). Leipzig et Vienne.

Duclaux, J. Application de la théorie cinétique à l'étude des phénomènes de catalyse. C. R., t. 152, p. 1176-1178 (1911).

Duclaux, J. La constitution de l'eau. C. R., t. 152, p. 1387-1389 (1911).

Dumanski, A. Sur l'hydrate de fer colloïdal. Z. Koll., t. 8, p. 232-233 (1911). Kiew.

Dunoyer, L. Sur la théorie cinétique et la réalisation d'un rayonnement matériel d'origine thermique. C. R., t. 152, p. 592-595 (1911).

Duperthuis, H. et Philippe, E. Sur le dosage de l'alcool dans les vins par la méthode des températures critiques de dissolution. Tr. chim. alim., t. 1, p. 188-193 (1910).

Emerson, B.-K. Helix chemica. Etudes des relations périodiques des éléments et leur représentation graphique. Am., t. 45, p. 160-210 (1911).

Feytis, Mlle E. Magnétisme de quelques sels complexes. C. R., t. 152, p. 708-710 (1911),

Forcrand, M. de. Les hydrates de fluorure de potassium. C. R., t. 152, p. 1073-1076 (1911).

Fröhlich, E. Sur la séparation des combinaisons asymétriques de l'ammonium en leurs antipodes optiques. B., t. 44, p. 1057-1070 (1911).

Fry, H. La constitution du benzène basée sur la conception corpusculaire atomistique de la valence positive et négative. Z. ph. Ch., t. 76, p. 385-412 (1911). Cincinnati (Etats-Unis).

Fry, H. Quelques applications de la conception électronique à la valence positive et négative. Z. ph. Ch., t. 76, p. 591-600 (1911). Cincinnati (Etats-Unis).

Gaehr, P.-F. Sur la relation entre la densité et la concentration des solutions aqueuses. Ph. Rev., t. 32, p. 476-491 (1911).

Digitized by Google

Gauthier, A. Sur la nature de l'adhésivité. C. R., t. 152, p. 704-706 (1911).

Gramont, A. de. Sur les spectres de dissociation et sur leurs propriétés générales. J. Ph., (5) t. 1, p. 169-178 (1911).

Grassi, U. Sur un problème et sur une expérience de diffusion. Observations sur une note de Oscar Scarpa. Cim., t. 1, p. 120-122 (1911).

Greenwood, H. Notice sur la courbe des tensions de vapeur et sur la chaleur de vaporisation de quelques métaux difficilement volatils. Z. ph. Ch., t. 76, p. 484-490 (1911).

Groschuff, E. Solubilité de l'eau dans le benzène, le pétrole et l'huile de paraffine. Z. El. ch., t. 17, p. 348-354 (1911). Charlottenburg.

Gruschke, G. Réfraction et dispersion de la lumière dans quelques gaz. W., t. 34, p. 801-816 (1911).

Guichard, M Sur les gaz dégagés des parois de verre, de porcelaine et de silice. C. R., t. 152, p. 876-879 (1911).

Guichard, M. Influence de la vapeur d'eau sur les mesures faites à l'aide de la jauge de Mac Leod. Bl., t. 9, p. 435-438 (1911).

Guthe, K.-E. et Worthing, A.-G. Nouvelle formule pour la tension de vapeur de l'eau entre 0° et 200°. Ph. Rev., t. 32, p. 226-228 (1911).

Hackspill, L. Préparation des métaux alcalins. Bl., t. 9, p. 446-451 (1911).

Hall, R.-A. et Bell, J.-M. Propriétés physiques des solutions aqueuses contenant de l'ammoniaque et de l'acide citrique. Am. Soc., t. 33, p. 711-718 (1911). Chapel Hill. E.

Hartley, H. et Barrett, W.-H. Détermination de la densité des liquides. Soc., t. 98, p. 1072-1074 (1911). Oxford.

Herz, W. Solubilité de l'hydrate d'aluminium. Z. El. ch., t. 17, p. 403-404 (1911). Breslau.

Herzen, E. Abaque des tensions de vapeur d'une solution aqueuse ammoniacale. Bl. Belg., t. 25, p. 154-157 (1911).

Herzog, R.-O. Observations sur la viscosité des solutions colloïdales. Z. Koll., t. 8, p. 210-211 (1911). Karlsruhe.

Hudson, C.-S. Configurations stéréochimiques des sucres fucose et rhodéose. Am. Soc., t. 33, p. 405-410 (1911). Washington.

Jackson, C.-G. Dissociation du bromure de cuivre et quelques formes de manomètre en verre. Soc., t. 98, p. 1068-1071 (1911). Breslau.

Jaquerod, A. et Tourpaian, M. Application du principe d'Archimède à la détermination exacte des densités gazeuses. Arch. Gen., t. 31, p. 20-35 (1911). Neuchâtel.

Jänecke, E. Sur la pression de coulage du zinc aux températures élevées. Met., t. 8, p. 69-72 (1911).

Jones, H.-C. La théorie des solvates des solutions. Ch. N., t. 103, p. 125-127 (1911). Univ. de John Hopkins.

Jones, H.-C. et Strong, W.-W. Spectres d'absorption de certains sels de cobalt, d'erbium, de néodyme et d'urane sous l'influence de la température et des réactifs chimiques. Am., t. 45, p. 113-159 (1911). Univ. de John Hopkins.

Jones, W.-J. Détermination des coefficients de solubilité au moyen de l'aspiration. Soc., t. 99, p. 392-404 (1911). Bangor.

Joseph, A.-F. et Jinendradasa, J.-N. Couleur et constitution des solutions de brome. Soc., t, 99, p. 274-282 (1911). Colombo.

Kaiser, W. Composition des alliages usuels. Met., t. 8, p. 257-267 (1911).

Kipping, F.-S. et Challenger, F. Résolution des dérivés asymétriques de l'acide phosphorique. Soc., t. 99, p. 626-636 (1911). Nottingham.

Kirschner, A. Sur le chlorure de baryum monohydraté. Z. ph. Ch., t. 76, p. 174-178 (1911). Copenhague.

Digitized by Google

Kleemann, R.-D. Relations entre la densité, la température et la pression des corps. Ph. Mag., t. 21, p. 325-341 (1911). Londres.

Kolossovsky, N. de. Contribution à l'étude des solutions. Influence des sels dissous sur le partage d'un corps entre deux dissolvants. Bl. Belg., t. 25, p. 183-210 (1911). M.

Königsberger, J. Sur la chaleur atomique des éléments. Z. El. ch., t. 17, p. 289-293 (1911).

Krulla, R. Les rapports quantitatifs de répartition d'un corps entre deux phases; adsorption. Z. ph. Ch., t. 76, p. 497-508 (1911).

Kruyt, H. Sur les corps racémiques. B., t. 44, p. 995-999 (1911). Utrecht.

Lebeau, P. Sur la formule du carbure d'uranium. C. R., t. 152, p. 955-958 (1911).

Lorenz, R., Hevesy, G. v. et Wolff, E. Sur la nature du brouillard métallique dans les sels fondus. Z. ph. Ch., t. 76, p. 732-742 (1911). Zurich.

Lottermoser, A. Revue sur les travaux effectués dans le domaine des colloïdes pendant 1908. Z. El. ch., t. 17, p. 295-330 (1911).

Louguinine. W. et Dupont, G. Sur la chaleur de fusion des corps fondant au voisinage de la température ordinaire. Bl, t. 9, p. 219-224 (1911). T.

Marc, R. et Ritzel, A. Sur les facteurs qui déterminent l'état cristallin. Z. ph. Ch., t. 76, p. 584-590 (1911). Jena.

Mc Bain, J. et Taylor, M. Sur la constitution des solutions de savon : Solutions de palmitate de soude. Z. ph. Ch., t. 76, p. 179-209 (1911). Bristol.

Menzies, A. Méthode de détermination des poids moléculaires des substances dissoutes par les mesures de tension de vapeur. Z. ph. Ch., t. 76, p. 231-240 (1911). Chicago.

Menzies, A. Sur un appareil commode pour la mesure des tensions de vapeur des corps volatils. Z. ph. Ch., t. 76, p. 355-359 (1911). Chicago.

Merton, T.-R. Spectre d'absorption des permanganates dans certains dissolvants. Soc., t. 99, p. 637-639 (1911). Londres.

Michaud, F. Sur les causes qui peuvent produire la variation, à température constante, de la tension de vapeur d'un liquide. C. R., t. 152, p. 849-851 (1911).

Morgan, J.-L.-R. Bain à température constante pour températures supérieure et inférieure à celle de la chambre. Am. Soc., t. 33, p. 344-349 (1911). Columbia Univ.

Morgan, J.-L.-R. Poids d'une goutte et la loi de Tate. Appareil pour la détermination exacte et rapide du poids d'une goutte de liquide. Am. Soc., t. 33, p. 349-362 (1911). Columbia Uni·

Morgan, J.-L.-R. Poids d'une goutte et loi de Tate. Etalonnage d'une extrémité, calcul de la tension superficielle et du poids moléculaire d'un liquide à partir du poids de la goutte. Am. Soc., t. 33, p. 640-657 (1911). Univ. de Colombie.

Morgan, J.-L.-R. et Daghlian, G.-K. Poids des gouttes et loi de Tate. Poids des gouttes de vingt liquides non associés et leurs poids moléculaires. Am. Soc., t. 33, p. 672-684 (1911). Univ. de Colombie.

Morgan, J.-L.-R. et Thomssen, E.-G. Poids d'une goutte et loi de Tate. Poids des gouttes de quinze liquides non associés obtenus par l'emploi d'un nouvel appareil et leurs poids moléculaires calculés d'après cette méthode. Am. Soc., t. 33, p. 657-672 (1911). Univ. de Colombie.

Morse, H.-N., Holland, W.-W. et Carpenter, J.-L. Relation entre la pression osmotique et la température. Am., t. 45, p. 237-263 (1911). Univ. de John Hopkins.

Morse, H.-N., Holland, W.-W., Frazer, J.-C.-W. et Mears, B. Relation entre la pression osmotique et la température. Am., t. 45, p. 91-113 (1911). Univ. de John Hopkins.

Morse, H.-N., Holland, W.-W. et Myers, C.-N. Relation entre la pression osmotique et la température. Partie IV. Les membranes. Am., t. 45, p. 517-536 (1911). Univ. de John Hopkins.

Digitized by Google

Morse, H.-N., Holland, W.-W. et Zies, E.-G. Relation entre la pression osmotique et la température. Partie III. Le réglage de la température. Am., t. 45, p. 383-396 (1911). Univ. de John Hopkins.

Moureu, C. et Lepape, A. Méthode spectrophotométrique de dosage du krypton C. R., t. 152, p. 691-693 (1911).

Nagornow, N., Zemcuzny, S. et Kurnakow, N. Pression d'écoulement des mélanges isomorphes des dérivés p-dihalogénés. Z. ph. Ch., t. 76, p. 241-250 (1911). St-Pétersbourg.

Nasini, R. et Ageno, F. Solubilité de l'acide orthoborique, son poids moléculaire et ses transformations en d'autres hydrates. G., t. 41 (I), p. 131-137 (1911).

Nernst, W. Théorie des chaleurs spécifiques et application de la conception des quantités élémentaires d'énergie aux questions de chimie physique. Z. El. ch., t. 17, p. 265-275 (1911). Berlin. M.

Oden, S. Sur la formation de solutions colloïdales de soufre de degrés différents de dispersité par coagulation fractionnée. Z. Koll., t. 8, p. 186-193 (1911). Upsal.

Oechsner de Conninck, W. Essai de détermination du poids moléculaire de l'oxyde uraneux. C. R., t. 152, p. 711-712 (1911).

Oechsner de Conninck, W. Détermination du poids moléculaire de l'oxyde uraneux. C. R., t. 152, p. 1179-1180 (1911).

Padoa, M. et Mervini, L. Influence des impuretés sur la limite inférieure de cristallisation. G., t. 41 (I), p. 198-203 (1911).

Pascal, P. Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution. Bl., t. 9, p. 336-338 (1911). Lille.

Pascal, P. Recherches magnéto-chimiques sur la structure atomique des halogènes. C. R., t. 152, p. 862-864 (1911).

Pascal, P. Recherches sur les propriétés magnétiques du fluor. C. R., t. 152, p. 1010-1012 (1911).

Pawlewski, B. Couleur et constitution. B., t. 44, p. 1103-1104 (1911).

Peddle, C.-J. et Turner, W.-E.-S. Association moléculaire dans l'eau. Soc., t. 99, p. 685-697 (1911). Barnsley, Sheffield.

Pelabon, H. Sur la résistivité des séléniures d'antimoine. C. R., t. 152, p. 1302-1304 (1911).

Perdue, W. L. et Hulett, G.-A. Sulfate de cadmium et poids atomique du cadmium. J. ph. Ch., t. 15, p. 155-165 (1911). Princeton.

Perrin, J. Les déterminations des grandeurs moléculaires. C. R., t. 152, p. 1165-1168 (1911).

Perrin, J. Les grandeurs moléculaires (nouvelles mesures). C. R., t. 152, p. 1380-1382 (1911).

Philippe, E. et Duperthuis, H. Sur l'examen physico-chimique du vin d'après le professeur Dutoit. Tr. chim. alim., t. 1, p. 111-138 (1910).

Pope, W.-J. Signification chimique de la structure cristalline. Ch. N., t. 103, p. 149-152 et 158-160 (1911).

Pound, J.-R. Propriétés physiques des mélanges d'éther et d'acide sulfurique. Soc., t. 99, p. 698-713 (1911). Melbourne.

Prideaux, E.-B.-R. Relations entre la température critique, le point d'ébullition et le coefficient de dilatation du pentachlorure de phosphore. Faraday, t. 6, p. 155-159 (1911).

Purvis, J.-E. Spectres d'absorption du chlorobenzène et du bromobenzène liquide, gazeux et en solution. Soc., t. 99, p. 811-827 (1911). Cambridge.

Richards, Th. et Hönigschmid, O. Revision du poids atomique du calcium. M., t. 32, p. 41-51 (1911). Cambridge. Etats-Unis.

Digitized by Google

Rosenstiehl, A Eau polymérisée et eau de cristallisation. J. Ph., (5) t. 1, p. 288-294 (1910).

Rosenstiehl, A. Eau de cristallisation et eau polymérisée. C. R., t. 152, p. 598-601 (1911).

Rosenstiehl, A. Données historiques relatives à la force osmotique. Rectification de noms d'auteurs. C. R., t. 152, p. 1305-1308 (1911).

Rosenstiehl, A. Eau polymérisée et eau de cristallisation. Bl., t. 9, p. 281-283 (1911).

Rosenstiehl, A. La température et les conditions de la déshydratation. Bl., t. 9, p. 284-291 (1911).

Rosenstiehl, A. L'eau de cristallisation. Bl., t. 9, p. 291-295 (1911).

Scarpa, O. Sur quelques expériences de diffusion. G., t. 41, (I) p. 113-126 (1911). Naples.

Smith, A. et Menzies, A. Recherche quantitative de la composition de la vapeur de calomel. Z. ph. Ch., t. 76, p. 251-254 (1911). Chicago.

Smith, A. et Menzies, A Recherches sur les tensions de vapeur du calomel sec. Z. ph. Ch., t. 76, p. 713-720 (1911). Chicago.

Smits, A. Une nouvelle théorie de l'allotropie. Z. ph. Ch., t. 76, p. 421-444 (1911) Amsterdam.

Sofianopoulos, A. Sur deux nouveaux composés du chlorure stanneux avec l'ammoniaque. C. R., t. 152, p. 865-867 (1911).

Stahl, W. Recherches sur le spectre de l'argon. Z. w. phot., t. 9, p. 302-312 (1911).

Starck, J. Application de la théorie des quantités élémentaires d'énergie aux questions de chimie physique. Z. El. ch., t. 17, p. 420-421 (1911). Aix-la-Chapelle.

Stobbe, H. Décoloration et polymérisation. B., t. 44, p. 960-963 (1911). Leipzig.

Stobbe, H. et Ebert, E. L'absorption de la lumière de quelques dérivés correspondants de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène. B., t. 44, p. 1289-1294 (1911). Leipzig.

Sutherland, W. La constitution de l'eau. El. ch. Z., t. 18, p. 1-4 et p. 36-38 (1911).

Svedberg, The. et Andreen-Svedberg, Andrea. Vitesse de diffusion et grandeur relative des molécules dissoutes. Z. ph. Ch., t. 76, p. 145-155 (1911). Upsal.

Turner, W.-E.-S. Association moléculaire et ses relations avec la dissociation électrolytique. Complexité moléculaire des composés contenant des halogènes. Soc., t. 98, p. 880-910 (1911). Sheffield. E.

Tyrer, D. Le volume d'un corps dissous en solution. Partie II. Influences de l'association moléculaire, de la formation d'un solvate et de l'ionisation. Soc., t. 15, p. 871-880 (1911). Manchester.

Wade, J. et Merriman, R.-W. Appareil pour maintenir la pression constante en dessus et en dessous de la pression atmosphérique. Application à la distillation fractionnée. Soc., t. 98, p. 984-997 (1911). Londres.

Wade, J. et Merriman, R.-W. Influence de l'eau sur le point d'ébullition de l'alcool éthylique à des pressions supérieures et inférieures à la pression atmosphérique. Soc., t. 98, p. 997-1011 (1911). Londres.

Weimarn, P. von. Contributions à la connaissance de la nature des systèmes dispersifs. Z. ph. Ch., t. 76, p. 212-230 (1911). St-Pétersbourg.

Werner, A. Sur les changements de position dans les transpositions des combinaisons isomériques dans l'espace. B., t. 44, p. 873-882 (1911). Zurich.

Whipple, G.-C. et Whipple, M.-C. Solubilité de l'oxygène dans l'eau de mer. Am. Soc., t. 33, p. 362-365 (1911). New-York.

Voir aussi dans Electrochimie : Robertson ; dans Mécanique chimique : Armstrong et Crothers, Armstrong et Wheeler, Gates, Linden, Vanstone.

Digitized by Google

II. Electrochimie.

Allmand, A.-J. L'élément Cu/CuO_2 Alcali/H_2 à 0°. Soc., t. 98, p. 840-845 (1911). Liverpool.

Baillebache, R. de. Sur une nouvelle détermination de la force électromotrice de l'élément Weston normal. Arch. Gen., t. 21, p. 186-208 (1911). Paris.

Bjerrum, N. Sur l'élimination du potentiel au contact des liquides dans les mesures du potentiel des électrodes. Z. El. ch., t. 17, p. 389-393 (1911). Copenhague.

Borchers, W. Sur la fusion réductrice des minerais oxydés dans le four électrique. Met., t. 8, p. 246-248 (1911). Aix-la-Chapelle.

Dechend, H. von et Hammer, W. Actions chimiques spécifiques des rayons canaux des différents éléments. Z. El. ch., t. 17, p. 235-238 (1911). Fribourg en B.

Dede, L. Influence de l'addition de sucre de canne sur l'exactitude du voltamètre à cuivre. Z. El. ch., t. 17, p. 238-239 (1911).

Donnan, F.-G. et Allmand, A.-J. Electrode étalon avec un électrolyte alcalin Hg/HgO Alcali. Soc., t. 98, p. 845-856 (1911). Liverpool.

Eisenreich, K. Sur l'emploi de solutions de fluorure d'argent dans le coulombmètre à argent. Z. ph. Ch., t. 76, p. 643-712 (1911).

Flade, Fr. Contributions à la connaissance de la passivité. Z. ph. Ch., t. 76, p. 513-559 (1911). Marbourg.

Fœrster, F. et Yamasaki, J. Contributions à la connaissance des propriétés électrochimiques de l'étain. Z. El. ch., t. 17, p. 361-374 (1911). Dresde.

Hulett, G.-A. Construction des piles étalons et bain à température constante. Ph. Rev., t. 32, p. 257-280 (1911). Princeton Univ.

Jellinek, K. Sur l'obtention électrolytique de l'hydrosulfite à partir du bisulfite. Z. El. Ch., t. 17, p. 245-261 (1911). Danzig-Langfuhr. M.

Jellinek, K. Sur la conductibilité et la dissociation de l'hydrosulfite de soude et de l'acide hydrosulfureux comparées avec celles des combinaisons sulfuriques analogues. Contribution à la dissociation des électrolytes ternaires. Z. ph. Ch., t. 76, p. 257-354 (1911). Danzig-Langfuhr.

Kreider, H.-R. et Jones, H.-C. Dissociation des électrolytes dans des dissolvants non aqueux déterminée par la méthode des conductivités et du point d'ébullition. Am., t. 45, p. 282-324 (1911). Univ. de John Hopkins.

Lechner, G. Influence de la fréquence et de la forme du courant sur la formation de l'ozone. Z. El. ch., t. 17, p. 414-420 (1911). Budapest.

Lewis, G.-N. et Rupert, F.-F. Potentiel de l'électrode au chlore. Am. Soc., t. 33, p. 299-307 (1911). Boston.

Lussana, S. Influence de la température et de la pression sur la conductibilité électrique des solutions. Z. ph. Ch., t. 76, p. 420 (1911). Sienne.

Luther, R. Thermodynamique de la pile Hg, HgCl, $PbCl_2$, Pb. Z. El. ch., t. 17, p. 293-294 (1911). Dresde. M.

Mac Kay, G.-M.-J. Expériences de transport avec des mélanges de chlorure de potassium et de sulfate en solution aqueuse. Am. Soc., t. 33, p. 308-319 (1911). Boston.

Makowetzky, A. Sur la formation du peroxyde d'hydrogène, de l'acide nitrique et de l'ammoniac dans les décharges électriques avec utilisation de l'eau comme électrode. Z. El. ch., t. 17, p. 217-235 (1911). Carlsruhe.

Mameli, E. Sur la conductibilité électrique des acides chloroacétiques en solution aqueuse. G., t. 41 (I), p. 294-320 (1911).

Mc Coy, H.-N. et Moore, W.-C. Amalgames organiques. Substances avec des

Digitized by Google

propriétés métalliques composées partiellement d'éléments non métalliques. Am. Soc., t. 33, p. 273-292 (1911). Chicago.

Mixter, W.-G. Hydroxyde aurique formé sur une anode d'or. Hydroxyde aurique à chaud. Am. Soc., t. 33, p. 688-697 (1911).

Müller, E. Influence de la densité de courant sur la formation électrolytique du chlorate. Z. El. ch., t. 17, p. 421-430 (1911). Stuttgart.

Palmer, R.-C. et Schlundt, H. Constantes diélectriques de quelques hydrures liquides. J. ph. Ch., t. 15, p. 381-386 (1911). Univ. de Missouri.

Perdue, W.-L. et Hulett, G.-A. Méthode électrolytique exacte des détermination des métaux. J. ph. Ch., t. 15, p. 147-154 (1911). Princeton.

Pollard, F.-E. Le tube à conductibilité de Digby-Biggs. Appareil portatif pour la détermination rapide de la conductibilité de l'eau et des solutions salines. Faraday, t. 6, p. 167-171 (1911).

Riety, L. Force électromotrice produite par l'écoulement d'une solution de sulfate de cuivre dans un tube capillaire. C. R., t. 152, p. 1375-1376 (1911).

Robertson, T.-B. Etudes sur l'électrochimie des protéines. IV. La dissolution en solution des globulinates des terres alcalines. J. ph. Ch., t. 15, p. 166-178 (1911). Univ. de Californie. M.

Robertson, T.-B. Etudes sur l'électrochimie des protéines. V. Equivalent électrochimique de la caséine et son rapport avec le poids moléculaire de la caséine. J. ph. Ch., t. 15, p. 178-196 (1911). Univ. de Californie. M. S.

Robertson, T.-B. Etudes sur l'électrochimie des protéines. VI. Les conductibilités des solutions des caséinates de potassium et des terres alcalines dans des mélanges d'eau et d'alcool. J. ph. Ch., t. 15, p. 387-413 (1911).

Sanford, F. Sur les charges atomiques positives. Ph. Rev., t. 32, p. 512-517 (1911). Stanford.

Sanford, F. Charges atomiques et cohésion. Ph. Rev., t. 32, p. 518-521 (1911). Stanford. M.

Schneckenberg, E. Mouvement électrique des plantes et des animaux dans le courant électrique. El. ch. Z., t. 17, p. 333-337 (1911).

Schulze, G. Influence des électrolytes sur la tension maximale de l'action de soupape électrolytique. W., t. 34, p. 657-710 (1911).

Spencer, J. Sur une électrode de troisième espèce pour la mesure des potentiels de l'ion thallium. Z. ph. Ch., t. 76, p. 360-366 (1911). Londres.

Voir aussi dans Stoechiométrie : Hall et Bell, Turner; dans Mécanique chimique : Armstrong, Armstrong et Crothers, Armstrong et Wheeler, Gates.

III. Thermochimie.

Ellis, H.-R. et Weston, F.-E. Réactions thermiques dans le vide. Réduction de l'anhydride silicique au moyen de la poudre de magnésium. Faraday, t. 6, p. 151-154 (1911). Londres.

Gillett, H.-W. Mesures de températures dans un four à essais pour carborundum. J. ph. Ch., t. 15, p. 213-305 (1911). Cornell Univ.

Kleeman, R.-D. Chaleur de mélange des corps et distribution relative des molécules dans le mélange. Ph. Mag., t. 21, p. 535-553 (1911). Cambridge. M.

Knudsen, M. Conductibilité calorifique des gaz et coefficient d'accommodation. W., t. 34, p. 593-656 (1911). Copenhague.

Lemoult, P. Recherches sur les dérivés du styrolène; rectification de quelques erreurs expérimentales. C. R., t. 152, p. 1402-1404 (1911).

Lewis, G.-N. et Randall, M. Capacité de chaleur des différentes formes de soufre. Am. Soc., t. 33, p. 476-488 (1911).

Digitized by Google

Weston, F.-E. et Ellis, H.-R. Réactions thermiques dans le vide. Faraday, t. 6, p. 144-147 (1911).

Weston, F.-E. et Ellis, H.-R. Réactions thermiques dans le vide. Expériences avec des mélanges d'aluminium et de peroxyde de sodium. Faraday, t. 6, p. 148-150 (1911).

Worthing, A.-G. Le rapport des deux capacités de chaleur du bioxyde de carbone en fonction de la pression et de la température. Ph. Rev., t. 32, p. 243-245 (1911). Univ. de Michigan.

Voir aussi dans Stoechiométrie : Louguinine et Dupont; dans Mécanique chimique : Dixon.

IV. Radiochimie.

Allen, S.-J. Absorption des rayons γ du radium par des solides. Ph. Rev., t. 32, p. 222-224 (1911). Cincinnati.

Allen, S.-J. Absorption des rayons γ du radium par des liquides. Ph. Rev., t. 15, p. 225-226 (1911).

Blanc, A. Sur l'ionisation produite par le phosphore. C. R., t. 152, p. 1170-1171 (1911).

Boyle, R.-W. Emanation du radium à basses températures. Ph. Mag., t. 21, p. 722-732 (1911).

Broglie, M. de et Brizard, L. Sur la mobilité des ions produits dans l'air par le sulfate de quinine en voie d'hydratation. C. R., t. 152, p. 855-856 (1911).

Duane, W. Sur la chaleur produite par les substances radioactives. Am. J. Sc., t. 31, p. 257-268 (1911).

Fletcher, A.-L. La radioactivité de quelques roches ignées des régions antarctiques. Ph. Mag., t. 21, p. 770-773 (1911). Dublin.

Gray, J.-A. Rayons secondaires β produits par les rayons β. Pr. R. Soc., t. 85, p. 131-139 (1911).

Gray, R.-W. et Ramsay, Sir W. La densité du niton (émanation du radium) et la théorie de la désintégration. Ch. N., t. 103, p. 85-88 et p. 99-101 (1911).

Henriot, E. Sur les rayons des métaux alcalins. C. R., t. 152, p. 851-853 (1911).

Henriot, E. Le rayonnement du rubidium. C. R., t. 152, p. 1384-1386 (1911).

Kohlschütter, V. Actions chimiques des rayons canaux. Z. El. ch., t. 17, p. 393-398 (1911). Berne.

Lacroix, A. Les minéraux radioactifs de Madagascar. C. R., t. 152, p. 559-564 (1911).

Marckwald, W. et Russel, A. Sur la teneur en radium des minerais d'urane B., t. 44, p. 771-776 (1911). Berlin.

Martin, G. Qui a, le premier, suggéré que les éléments radioactifs sont des éléments subissant des décompositions aux températures ordinaires? Ch. N., t. 103, p. 169 (1911).

Millikan, R.-A. et Fletcher, H. La question de la valence dans l'ionisation gazeuse. Ph. Rev., t. 15, p. 239 (1911). Chicago. M.

Perman, E.-P. Action chimique produite par les rayons cathodiques et par le rayons canaux. Scc., t. 98, p. 838-840 (1911). Cardiff. M.

Pirret, R. et Soddy, F. Rapport entre l'uranium et le radium dans les minéraux. Ph. Mag., t. 21, p. 652-658 (1911). Glasgow.

Stobbe, H. et Ebert, Erich. Fluorescence et radioluminescence de quelques hydrocarbures. B., t. 44, p. 1294-1297 (1911). Leipzig.

Taylor, T.-S. Sur l'ionisation de différents gaz par les particules α du polonium et les quantités relatives d'énergie nécessaires pour produire un ion. Am. J. Sc., t. 31, p. 249-256 et Ph. Mag., t. 21, p. 535-553 (1911). Urbana.

Digitized by Google

Taylor, T.-S. Ionisation des gaz par les particules α du polonium. Ph. Rev., t. 32, p. 236 (1911). Urbana.

V. Photochimie.

Bancroft, W.-D. La plaque photographique. L'image latente. J. ph. Ch., t. 15, p. 313-366 (1911). Cornell Univ.

Baudisch, O. Sur l'assimilation des nitrates et des nitrites. B., t. 44, p. 1009-1013 (1911). Zurich.

Berthelot, D. Les effets chimiques des rayons ultra-violets. Rev. gén. des Sc., t. 22, p. 322-332 (1911).

Bruner, L. et Kozak. J. Sur la photocatalyse. La réaction provoquée par la lumière dans le mélange : sel d'urane + acide oxalique. Z. El. ch., t. 17, p. 354-360 (1911). Cracovie.

Courmont, J. La stérilisation de l'eau par les rayons ultra-violets. Rev. gén. des Sc., t. 22, p. 332-338 (1911).

Ciamician, G. et Silber, P. Actions chimiques de la lumière. B., t. 44, p. 1280-1288 (1911). Bologne.

Fabry, Ch et Buisson, H. La lumière ultra-violette. Rev. gén. des Sc., t. 22, p. 309-322 (1911).

Kümmell, G. L'activation du gaz chlore par l'éclairement. Z. El. ch., t. 17, p. 409-412 (1911). Rostock.

Landau, M. Action des rayons ultra-violets sur l'acide lactique. C. R., t. 152, p. 1308-1309 (1911).

Lumière, A. et L. et Seyewetz, A. Différentiation par voie de développement chimique des images latentes obtenues au moyen des émulsions au chlorure et au bromure d'argent. C. R., t. 152, p. 766-768 (1911).

Lüppo-Cramer. Chimie des colloïdes et photographie. Z. Koll., t. 8, p. 240-245 (1911). Francfort.

Padoa, M. Expériences sur la phototropie de quelques phénylhydrazones. G., t. 41 (I), p. 203-210 (1911).

Padoa, M. et Graziani, F. Recherches sur de nouvelles substances phototropes. G., t. 41 (I), p. 210-220 (1911).

Plotnikow, J. Etudes photochimiques. Oxydation de l'iodoforme par l'oxygène. Z. ph. Ch., t. 76, p. 743-752 (1911). Moscou.

Pribram, R. et Francke, A. Sur les condensations par la lumière ultra-violette. B., t. 44, p. 1035-1039 (1911). Vienne.

Reimer, M. Action de la lumière sur des esters de l'acide α cyancinnamylidène-acétique. Am., t. 45, p. 417-436 (1911). Barnard College.

Stobbe, H. et Rücker, C. Réactions lumineuses de la cinnamylidène-acétophénone. B., t. 44, p. 869-873 (1911).

Stoklasa, J. et Zdobnicky, W. Synthèses photochimiques des hydrates de carbone à partir de l'acide carbonique et de l'hydrogène en l'absence de chlorophylle et en présence de potasse caustique. M., t. 32, p. 53-75 (1911). Prague.

Tian, A. Sur la décomposition de l'eau par la lumière ultra-violette. C. R., t. 152, p. 1012-1014 (1911).

Tswett, M. Une hypothèse sur le mécanisme du transport photosynthétique de l'énergie. Z. ph. Ch., t. 76, p. 413-419 (1911).

Winther, C. Sur la sensibilisation optique. Z. w. phot., t. 9, p. 205-228 (1911). Copenhague.

Winther, C. Sur la théorie de la sensibilité aux couleurs. Z. w. phot., t. 9, p. 229-237 (1911). Copenhague.

Digitized by Google

VI. Mécanique chimique.

Antropoff, A. von. La dynamique des cellules osmotiques. Z. ph. Ch., t. 76, p. 721-731 (1911). Riga.

Armstrong, H.-E. Etudes sur les phénomènes se produisant dans les solutions. XIX. Complexités des phénomènes produits par les solutions. Ch. N., t. 103, p. 97-99 et 109-111 (1911). E. S.

Armstrong, H.-E. et Crothers, D. Etudes sur les phénomènes se produisant dans les solutions. XVIII. Abaissement de la conductibilité électrique dans les non électrolytes. Ch. N., t. 103, p. 121-122 (1911). S. E.

Armstrong, H.-E. et Wheeler, E. Etudes sur les phénomènes se produisant dans les solutions. XVI. Efficacités relatives des acides déduites de leurs conductibilités et des activités d'hydrolyse. Ch. N., t. 103, p. 133-135 (1911). E. S.

Armstrong, H.-E. et Worley, F.-P. Etudes sur les phénomènes se produisant dans les solutions. XIII. Abaissement de l'activité hydrolytique des acides par les alcools et les acides de la série de la paraffine. Ch. N., t. 103, p. 145-146 (1911).

Auger, V. Oxydation de l'iode par l'eau oxygénée. C. R., t. 152, p. 712-714 (1911).

Baker, H.-B. Ionisation des gaz et changements chimiques. Ch. N., t. 103, p. 173-174 (1911).

Baume, G. et Pamfil, G. Courbes de fusibilité des mélanges gazeux, combinaisons de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride sulfureux avec l'alcool méthylique. C. R., t. 152, p. 1095-1097 (1911).

Bellucci, I. et Sabatini, G. Sur un isomère du prussiate rouge. R. A. L., t. 20, 1er sem., p. 176-181 (1911). Rome.

Bornemann, K. Les alliages binaires. Met., t. 8, p. 270-280 (1911). Aix-la-Chapelle.

Bornemann, K. Les alliages métalliques binaires. Met., t. 8, p. 289-295 (1911). Aix-la-Chapelle.

Boselli, J. Vitesses de réactions dans les systèmes gaz-liquides. C. R., t. 152, p. 602-603 (1911).

Brunel, R. Sur l'équilibre entre les bromures d'isobutyle et de butyle tertiaire aux températures élevées. B., t. 44, p. 1000-1009 (1911). Syracuse (Etats-Unis).

Charpy, G. et Bonnerot, S. Sur les gaz contenus dans les aciers. C. R., t. 152, p. 1247-1250 (1911).

Chauvenet, E. Action de l'oxychlorure de carbone sur les sulfures artificiels et naturels C. R., t. 152, p. 1250-1252 (1911).

Coe, H. Le manganèse dans la fonte et la variation de volume durant le refroidissement. Met., t. 8, p. 102-118 (1911). Birmingham.

Coste, M. Métallographie du système or-tellure. C. R., t. 152, p. 859-862 (1911).

Darzens, G. Nouvelle méthode d'éthérification des alcools par les hydracides. C. R., t. 152, p. 1314-1316 (1911).

Desch, C.-H. Note sur la composition des mélanges eutectiques. Faraday, t. 6, p. 160-166 (1911). Glasgow.

Dixon, H.-B. Commencement et propagation des explosions. Soc., t. 99, p. 588-599 (1911). T.

Dœrnickel, Fr. Recherches sur le système protoxyde de manganèse acide silicique. Met., t. 8, p. 201-209 (1911). Aix-la-Chapelle.

Drucker, K. La dissociation de l'acide sulfurique et la mobilité de l'ion hydrosulfurique Z. El. ch., t. 17, p. 398-403 (1911). Leipzig. E.

Dunstan, A.-E. et Musell, A.-G. Application de la viscosimétrie à la mesure des vitesses de réaction. Soc., t. 99, p. 565-571 (1911). Londres.

Digitized by Google

Erikson, H.-A. Coefficient de recombinaison des ions dans le bioxyde de carbone et dans l'hydrogène. Ph. Rev., t. 32, p. 247 (1911). Univ. du Minnesota.

Foote, H.-W. Formation des sels doubles. La formation d'un sel double entre les sulfates alcalins. Am. Soc., t. 33, p. 463-468 (1911). New Haven.

Foote, H.-W. et Haigh, F.-L. Sur la formation des sels doubles. Chlorures doubles de caesium et de mercure formés dans l'acétone. Am. Soc., t. 33, p. 459-462 (1911). New Haven.

Forcrand, M. de. Sur les hydrates de fluorures de rubidium et de caesium. C. R., t. 152, p. 1208-1211 (1911).

Gates, C.-B. Remplacement des métaux dans les liquides non aqueux et solubilité des métaux dans l'acide oléique. J. ph. Ch., t. 15, p. 97-146 (1911). Univ. de Wisconsin. E. S.

Girod, P. Etudes sur l'électrométallurgie des ferroalliages et de l'acier. Faraday, t. 6, p. 172-184 (1911).

Glover, W.-H. Etudes sur les phénomènes se produisant dans les solutions. Partie XIV. Détermination des valeurs apparentes d'hydratation au moyen du raffinose. Soc., t. 99, p. 371-378 (1911).

Glover, W.-H. Etudes sur les phénomènes se produisant dans les solutions. Partie XV. Changements produits par l'interférence réciproque des sucres (et des glucosides) et des sels en solutions aqueuses. Soc., t. 99, p. 379-384 (1911).

Hackspill, L. et Bossuet, B. Température d'attaque de l'eau par les métaux alcalins. C. R., t. 152, p. 874-876 (1911).

Hague, A. et Turner, T. Influence du silicium sur la fonte de fer. Met., t. 8, p. 118-124 (1911).

Haynes, E. Alliages de nickel et de cobalt avec le chrome. Ch. N., t. 103, p. 201-203 (1911).

Holt, A. et Myers, J.-E. Acides phosphoriques. Soc., t. 99, p. 384-391 (1911). Manchester.

Jolibois, P. et Dupuy, E. Sur les combinaisons définies de l'arsenic et de l'étain. C. R., t. 152, p. 1312-1314 (1911).

Joseph, A. Action du brome sur l'acide formique. Z. ph. Ch., t. 76, p. 156-160 (1911). Colombo.

Just, G. et Kauko, Y. Recherches cinétiques sur l'action de l'hydrogène élémentaire sur les solutions de permanganate de potasse (Autoréduction). Z. ph. Ch., t. 76, p. 601-640 (1911). Carlsruhe.

Kling, A. Influence des catalyseurs dans les déterminations de densité de vapeur. C. R., t. 152, p. 792-794 (1911) et Bl., t. 9, p. 276-281 (1911).

Knorr, L., Roth, O. et Auerbeck, H. Désmotropie dans l'éther acétacétique. B., t. 44, p. 1138-1157 (1911). Jena.

Knowlton, A.-A. Préparation et propriétés des alliages de Heusler. Ph. Rev., t. 32, p. 54-68 (1911). Univ. d'Utah.

Law, E.-F. Défaut des alliages légers principalement de ceux d'aluminium. Faraday, t. 6, p. 185-198 (1911).

Le Chatelier, H. Sur l'altérabilité de l'aluminium. C. R., t. 152, p. 650-652 (1911).

Lewis, G.-N. et Edgar, A. Equilibre entre l'acide nitrique, l'acide nitreux et l'oxyde nitrique. Am. Soc., t. 33, p. 292-299 (1911). Boston.

Linden, T. van der. Application de la loi des phases aux combinaisons stéréomères et connaissance des corps racémiques. B., t. 44, p. 963-965 (1911). Amsterdam. S.

Loebe, R. Sur la constitution des alliages ternaires de plomb, d'étain et d'antimoine. Met., t. 8, p. 33-49 (1911). Berlin.

Mailhe, A. et Murat, M. Réduction catalytique des oximes cycliques. Synthèses d'amines arylées. Bl., t. 9, p. 464-468 (1911).

Digitized by Google

Mc Coy, H.-N. et Smith, H.-J. Equilibre entre les carbonates des terres alcalines, le bioxyde de carbone et l'eau. Am. Soc., t. 33, p. 468-473 (1911). Chicago.

Meunier, J. Sur la modification du mécanisme de la flamme par la combustion convergente. C. R., t. 152, p. 706-708 (1911).

Monnartz, Ph. Contribution à l'étude des alliages de fer-chrome surtout au point de vue de leur résistance aux acides. Met., t. 8, p. 161-176 et 193-201 (1911). Aix-la-Chapelle.

Nanty, M. De l'action du bicarbonate de potassium sur le chlorure de magnésium et sur les sels solubles de magnésium en général. C. R., t. 152, p. 605-607 (1911).

Nemes, A. Considérations critiques sur la fabrication intensive de l'acide sulfurique. Z. ang. Ch., t. 24, p. 387-392 (1911). Bruxelles.

Oknof, M. Sur la constitution interne de l'acier perlitique. Met., t. 8, p. 138-139 (1911). St-Pétersbourg.

Paal, C. Influence des corps étrangers sur l'activité des catalyseurs. B., t. 44, p. 1013-1018 (1911). Erlangen.

Partington, J.-R. Cholestérol et acides gras. Soc., t. 99, p. 313-318 (1911). Manchester.

Partington, J.-R. Détermination des pressions de dissociation des sels hydratés au moyen d'une méthode dynamique. Soc, t. 99, p. 466-478 (1911). Manchester.

Pawlow, P. Sur la thermodynamique des systèmes dispersifs condensés. Z. ph. Ch., t. 76, p. 450-468 (1911). Odessa.

Prescott, W.-G. et Smiles, S. Intéraction des bisulfures aromatiques et de l'acide sulfurique. Soc., t. 99, p. 640-649 (1911). Londres.

Reis, A. Sur les flammes contenant de l'ammoniac et de l'oxyde d'azote. Z. ph. Ch., t. 76, p. 560-568 (1911). Carlsruhe.

Robin, F. et Gartner, P. Attaque colorante des aciers. Recherches sur l'austénite et la martensite. Rev. Mét., t. 8, p. 224-240 (1911).

Rosenstiehl, A. Du rôle de l'affinité dans la teinture. Bl., t. 9, p. 224-231 (1911).

Ruer, R. et Iljin. N. Sur le système stable fer-carbone. Met., t. 8, p. 97 101 (1911). Aix-la-Chapelle.

Sabatier, P. et Mailhe, A. Dédoublement catalytique des éthers-sels par certains oxydes métalliques. C. R., t. 152, p. 669-673 (1911).

Sabatier, P. et Mailhe, A. Ethérification catalytique des alcools par les acides forméniques. Cas de l'acide formique. C. R., t. 152, p. 1044-1047 (1911).

Sabatier, P. et Mailhe, A. Sur la décomposition catalytique de l'acide formique. C. R., t. 152, p. 1212-1215 (1911).

Sackur, O. La formation thermique des manganates. B., t. 44, p. 777-787 (1911). Breslau.

Sandonnini, C. Sels doubles entre le fluorure de plomb et les autres sels halogénés du même métal. R. A. L., t. 20, 1er sem., p. 172-176 (1911). Padoue.

Scheffer, F. Equilibres hétérogènes dans les combinaisons dissociées. Z. ph. Ch. t. 76, p. 161-173 (1911). Amsterdam.

Schlœsing, M, père. Sur les eaux mères des marais salants. C. R., t. 152, p. 741-746 (1911).

Schütz, W. Sur les propriétés des sulfates de baryum et de calcium à l'égard des sulfures métalliques en présence de silice. Met., t. 8, p. 228-246 (1911). Aix-la-Chapelle.

Senderens, J. Réactions catalytiques par voie humide. Bl., t. 9, p. 370-374 (1911).

Senderens, J. Préparation de l'acroléine. Bl., t. 9, p. 374-379 (1911).

Slade, R. Sur les solutions d'aluminate de soude. Z. El. ch., t. 17, p. 261-265 (1911). Liverpool.

Digitized by Google

Smits, A. La représentation dans l'espace du système éther-anthraquinone. Z. ph. Ch., t. 76, p. 445-449 (1911). Amsterdam.

Stadnikoff, G. Sur le mécanisme de la réaction dans la formation des combinaisons organomagnésiennes. B., t. 44, p. 1157-1160 (1911). Moscou.

Trautz, M. Le coefficient de température de la vitesse des réactions chimiques. Processus de la réaction et état naissant. La limite supérieure de la vitesse de réaction et la température à laquelle elle est atteinte. Z. ph. Ch., t. 76, p. 129-144 (1911). Heidelberg.

Tschugaeff, L Sur la dispersion rotatoire. Z. ph. Ch., t. 76, p. 469-483 (1911). St-Pétersbourg.

Urbain, J. et Scal, C. Sur les systèmes monovariants qui admettent une phase gazeuse. C. R., t. 152, p. 769-772 (1911)

Vanstone, E. Etude physico-chimique des alliages de mercure et de sodium ou des amalgames de sodium. Ch. N., t. 103, p. 181-185 et 198-201 (1911) S.

Vournasos, A. Sur quelques bismuthures définis. C. R., t. 152, p. 714-716 (1911).

Vignon, L. Action de la vapeur d'eau sur le carbone en présence de la chaux. C. R., t. 152. p. 871-873 (1911).

Welter, A. Contribution à la connaissance de la reversibilité de l'action des enzymes. Z. ang. Ch., t. 24, p. 385-387 (1911). Crefeld.

Wilm, A. Recherches physiques-métallurgiques sur les alliages d'aluminium renfermant du magnésium. Met., t. 8, p. 225-227 (1911). Berlin.

Wentzki, O. Sur la théorie des processus dans les chambres de plomb. Z. ang. Ch., t. 24, p. 392-400 (1911).

Woltereck, H. Sur la production de l'ammoniaque et l'économie de l'azote de la tourbe. C. R., t 152, p. 1245-1247 (1911).

Worley, F.-P. Etudes des phénomènes se produisant dans les solutions. Partie XII. Valeurs apparentes d'hydratation pour les systèmes d'acides et de sels déduites des activités hydrolytiques des acides. Soc, t. 99, p. 349-371 (1911).

Voir aussi dans Stoechiométrie : Kolosowski, Nernst; dans Electrochimie : Jellinek, Luther, Robertson, Sanford; dans Thermochimie : Kleemann; dans Radiochimie : Millikan et Fletcher, Perman.

E. Briner et Th. Renard.

Digitized by Google

NÉCROLOGIE

Walther-Victor SPRING.

(1848-1911).

La mort du professeur Walther Spring, survenue le 17 juillet dernier, sera vivement ressentie dans tous les milieux physico-chimiques où l'on avait en haute estime son œuvre essentiellement originale et personnelle.

Né à Liège le 16 mars 1848, Spring avait d'abord poursuivi toutes ses études dans sa ville natale; après avoir obtenu le diplôme d'ingénieur il renonça à la carrière industrielle pour se vouer à la chimie et à la physique qui l'avaient vivement attiré; il se rendit donc à l'Université de Bonn pour y suivre l'enseignement donné par Kekulé et par Clausius. Après deux ans de séjour à l'étranger, il était rappelé à Liège en 1875 où l'Université de cette ville lui confiait, l'année suivante, la chaire de chimie générale qu'il a occupée jusqu'à sa mort avec une rare distinction.

Ses premières publications concernent la chimie du soufre; mais il ne tarda pas à aborder l'étude de plusieurs problèmes importants de chimie physique, domaine dans lequel il fut un véritable pionnier de la science, et pour lequel il était admirablement préparé, soit par ses études très complètes en chimie et en physique, soit par une habileté manuelle remarquable.

Ses beaux travaux sur la chimie des hautes pressions, dont les premiers remontent à l'année 1878, furent très remarqués; ils attirèrent de suite l'attention sur lui. Il revint d'ailleurs à maintes reprises, sur ce sujet, apportant chaque fois des contributions aussi nouvelles qu'originales. Il suffira de rappeler ici les recherches sur les réactions chimiques entre corps solides pulvérulents comprimés, sur les synthèses par compression, sur la plasticité des solides, etc., au cours desquels il sut mener à bien des expériences de laboratoire, sous des pressions généralement comprises entre 6000 et 8000 atm., mais ayant atteint parfois 10,000 et même 20,000 atm.

Reprenant l'étude des alliages dont plusieurs avaient été obtenus par lui au cours de ses recherches précédentes, il démontra l'intensité insoupçonnée des phénomènes de diffusion entre certains métaux; c'est ainsi qu'il put constater la pénétration réciproque du plomb et de l'étain, jusqu'à 6 mm. de profondeur, à la suite de contacts de courte durée à des températures où ces métaux n'ont aucune tension de vapeur mesurable. On sait que ces résultats ont été invoqués plus tard comme des arguments importants en faveur de la théorie des solutions solides.

Dans un ordre d'idées très différent, il ne faut pas moins admirer la merveilleuse originalité de Spring, au cours de ses travaux plus récents, et mieux connus par conséquent des contemporains, sur la couleur de l'eau, l'obtention des milieux optiquement vides, sur les corps floculents, les propriétés des colloïdes, l'eau oxygénée, etc.; tous se distinguent par une remarquable simplicité des moyens, ainsi que par une méthode toujours irréprochable qui conduisait l'auteur directement au but; à cet égard, ils resteront certainement de véritables modèles.

Spring laissera donc d'unanimes regrets, d'autant plus sincères que ses belles qualités de caractère permettaient d'estimer l'homme à l'égal du savant.

P. G.

Digitized by Google

Poids atomiques de la Commission internationale.

	Symbole.	Poids atomique.		Symbole.	Poids atomique.
Aluminium	Al	27.1	Molybdène	Mo	96.0
Antimoine	Sb	120.2	Néodyme	Nd	144.3
Argent	Ag	107.88	Néon	Ne	20.2
Argon	A	39.88	Nickel	Ni	58.68
Arsenic	As	74.96	Niton* (Emanation du radium)	Nt	222.4
Azote	N	14.01	Or	Au	197.2
Baryum	Ba	137.37	Osmium	Os	190.0
Bismuth	Bi	208.0	Oxygène	O	16.00
Bore	B	11,0	Palladium	Pd	106.7
Brome	Br	79.92	Phosphore	P	31.04
Cadmium	Cd	112.40	Platine	Pt	195.2
Cæsium	Cs	132.81	Plomb	Pb	207.10
Calcium*	Ca	40.07	Potassium	K	39.10
Carbone	C	12.00	Praséodyme	Pr	140.6
Cérium	Ce	140.25	Radium	Ra	226.4
Chlore	Cl	35.46	Rhodium	Rh	102.9
Chrome	Cr	52.0	Rubidium	Rb	85.45
Cobalt	Co	58.97	Ruthénium	Ru	101.7
Colombium	Cb	93.5	Samarium	Sa	150.4
Cuivre	Cu	63.57	Scandium	Sc	44.1
Dysprosium	Dy	162.5	Sélénium	Se	79.2
Erbium*	Er	167.7	Silicium	Si	28.3
Etain	Sn	119.0	Sodium	Na	23.00
Europium	Eu	152.0	Soufre	S	32.07
Fer*	Fe	55.84	Strontium	Sr	87.63
Fluor	F	19.0	Tantale*	Ta	181.5
Gadolinium	Gd	157.3	Tellure	Te	127.5
Gallium	Ga	69.9	Terbium	Tb	159.2
Germanium	Ge	72.5	Thallium	Tl	204.0
Glucinium	Gl	9.1	Thorium	Th	232.4
Hélium	He	3.99	Thulium	Tm	168.5
Hydrogène	H	1.008	Titane	Ti	48.1
Indium	In	114.8	Tungstène	W	184.0
Iode	I	126.92	Uranium	U	238.5
Iridium	Ir	193.1	Vanadium*	V	51.00
Krypton	Kr	82.9	Xénon	Xe	130.2
Lanthane	La	139.0	Ytterbium (Néo-ytterbium)	Yb	172.0
Lithium	Li	6.94	Yttrium	Yt	89.0
Lutécium	Lu	174.0	Zinc	Zn	65.37
Magnésium	Mg	24.32	Zirconium	Zr	90.6
Manganèse	Mn	54.93			
Mercure*	Hg	200.6			

Les valeurs modifiées sont accompagnées d'une astérisque.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

MÉMOIRES ET REVUES

Pages.

Baume, G. — La chimie physique en 1910 432
Baume, G. — Contribution à l'étude quantitative des mélanges gazeux. Courbes de fusibilité des systèmes gazeux 244
Berthoud, A. — Théorie cinétique des gaz et thermodynamique 352
Boselli, Jacques. — Vitesses de réactions dans les systèmes hétérogènes à plusieurs phases 689
Boubnoff, N. et Guye, Ph.-A. — Conditions de formation du chlorure de nitrosyle à basse température par la réaction de Gay-Lussac. Etude de la courbe de congélation du mélange binaire chlorure de nitrosyle et chlore . 290
Briner, E. et Wroczynski, A. — Réactions chimiques dans les systèmes gazeux fortement comprimés 105
Carlson, Tor. — Sur la vitesse de dissolution dans le système gaz-fluide . 228
Cederberg, J.-W. — Sur la tension superficielle des solutions de sels dans l'alcool 5
Dutoit, P. et von Weisse, G. — Volumétrie physico-chimique :
III. — Précipitations suivies par les différences de potentiel 578
IV. — Dosages du cuivre et de l'argent 608
V. — Dosage et séparation des halogénures 630
Euler, H. et Ohlsen, H. — Sur l'inversion de la Saccharose dans les rayons ultra-violets 416
Gay, L. — Sur la notion de solution idéale. Observations sur un récent travail de M. Washburn 108
Grumell, E.-S. — Observations comparées entre la vitesse des réactions et la fluidité du milieu 143
Guye, Ph.-A. — Complexité moléculaire dans l'état liquide 504
Jones, H.-C. — Sur la position de la théorie des solvates 217
Le Bel, J.-A. — Essai de cosmologie rationnelle 559
Marcelin, R. — Mécanique des phénomènes irréversibles à partir des données thermodynamiques 399
Menschutkin, B.-N. — Etude du système : propylbenzène, trichlorure d'antimoine 314
Menschutkin, B.-N. — Sur les systèmes binaires dont un composant est un corps organique et l'autre un sel minéral 538
Menschutkin, B.-N. — Index des systèmes binaires étudiés par l'analyse thermique dont un composant au moins est un corps organique 641

Digitized by Google

Pages.

Prud'homme, M. — Sur la solubilité des sels difficilement solubles . . . 519
Reychler, A. — L'électrophorèse du noir de fumée 382
Schwers, F. — La densité et l'indice de réfraction des solutions. Nouvelle contribution à l'étude des solutions (suite et fin) 15
Schwers, F. — Densité, polarisation rotatoire magnétique et indice de réfraction des mélanges binaires, nouvelles contributions à l'étude des solutions 325
Ter Gazarian, G. — Sur la densité du gaz hydrogène phosphoré et sur le poids atomique du phosphore 101
Urbain, G. et Scal, C. — Sur les systèmes monovariants qui admettent une phase gazeuse 756
Walden, P. — Sur l'inversion optique des composés organiques (Inversion de Walden) 160

LIVRES

Annuaire pour 1911, publié par le Bureau des Longitudes 200
Andrade, J. — Le mouvement, mesures de l'étendue et mesures du temps . 660
Arrhenius, S. — Les conceptions cosmogéniques dans la suite des temps . 776
Arrhenius, S. — Le sort des planètes 776
Auerbach, F. — Agenda du Mathématicien et du Physicien 482
Avogadro, A. — Œuvres choisies 660
Baskerville, Ch. et Estabrooke, W.-L. — Problèmes gradués de chimie générale 482
Baur, E. — Causeries sur la chimie physique 482
Beltzer, F.-J.-G. — La chimie industrielle moderne, tome II. Métaux. Chimie organique 776
Bemmelen, van. — Mémoires offerts à M. J.-M. van Bemmelen 200
Bemmelen, J.-M. van. — L'absorption 482
Bender, Th. — Le fonctionnement pratique du haut-fourneau 483
Bertrand, S. et Thomas, P. — Guide pour les manipulations de chimie biologique 661
Betts, A.-G. — Affinage électrolytique du plomb 661
Burali-Forti, C. et Marcolongo, R. — Eléments de calcul vectoriel avec de nombreuses applications à la géométrie, à la mécanique et à la physique mathématique 483
Candolle, Alph. de. — Histoire des Sciences et des Savants depuis deux siècles 483
Chalon, P. — Les explosifs modernes 776
Chucheffsky, N. — Les acides du naphte et leurs applications 661
Clerc, L.-P. — Guide complet de manipulations chimiques 483
Cohn, G. — Colorants pyrazoliques 661
Colson, A. — L'essor de la chimie appliquée. 200
Colson, A. — Contribution à l'histoire de la chimie 483
Curie, Mme P. — Traité de radioactivité 200
Dammer, Otto. — Technologie chimique contemporaine 484
Dennstedt, M. — Guide pour l'analyse élémentaire simplifiée 661
Diels, O. — Introduction à la chimie organique 484
Duhem, P. — Traité d'énergétique ou de thermodynamique générale . . 776

Digitized by Google

Pages.
Engelhardt, V. — Monographies sur l'électrochimie appliquée 484
Erdmann, H. — Cours de chimie inorganique 485
Escard, J. — Les substances isolantes et les méthodes d'isolement utilisées dans l'industrie électrique 777
Fischer, M.-H. — L'œdème 485
Fischer, E. — Conquêtes et problèmes modernes de la chimie 662
Formanek, J. et Grandmougin, E. — Etude et examen des colorants organiques pas la spectroscopie 777
Friedel, G. — Leçons de cristallographie 485
Goppelsrœder, F. — Analyse capillaire. 485
Goerens, P. — Introduction à la métallographie microscopique 486
Gouillart, A. — Précis d'électricité industrielle 486
Groth, P. — Cristallographie chimique 201
Gruner, P. — Manuel de radioactivité. 662
Guareschi, J. — La chimie en Italie de 1750 à 1800, IIe partie. 486
Helm, F.-S. — Bases fondamentales des mathématiques supérieures . . . 662
Holleman, A.-F. — Traité de chimie organique. 486
Janettas, E. — Les roches et leurs éléments minéralogiques. 201
Jüptner, H. von. — L'équilibre chimique fondé sur des considérations mécaniques 202
Kohlrausch, Friedrich. — Œuvres complètes. 486
Laborde, A. — Méthodes de mesure employées en radioactivité 662
Lachaud, M. — Nouvelle Théorie des sciences physiques. 846
Ley, H. — Les relations entre la couleur et la constitution des composés organiques 777
Lunge, G. — Traité de la grande industrie de la soude 487
Massoulier, P. — Cours de chimie 662
Mecklenburg, W. — Les bases expérimentales de l'atomistique. 662
Mermet, A. — Exercices pratiques de chimie. 663
Mewes, R — Théorie et pratique de la grande industrie des gaz 487
Meyer, R. — Répertoire de chimie pour 1909 202
Nernst, W. — Traité de chimie générale 487
Nernst, W. et Schönflies, A. — Mathématiques appliquées aux Sciences naturelles 487
Ostwald, W. — L'Ecole de Chimie. — Les exigences du temps présent. — Les bases scientifiques de la chimie analytique 488
Ostwald, W. — L'évolution de l'électrochimie 663
Ostwald, W. — Sur la catalyse 777
Ostwald, Wo. — Travaux sur la chimie des colloïdes 488
Ostwald, Wo. — Abrégé de la chimie des colloïdes 663
Plimmer et Hopkins. Monographies de biochimie 489
Post, J. et Neumann, B. — Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels 489
Ragno, S. — La soudure autogène des métaux 663
Ramsay, W. — La chimie moderne. 663
Rapports annuels sur les progrès de la chimie en 1910 660
Revillon, H. — La métallographie microscopique 489
Richter, V. von, Anschütz, R. et Schrœter, G. — Traité de chimie organique 489
Riesenfeld, H. — Manuel pratique de chimie inorganique 663

Digitized by Google

Pages.
Righi, A. — Comètes et électrons 778
Roth, W.-A. et Eisenlohr, F. — Manuel de réfractométrie 664
Rutherford, E. — Mesure normale du Radium avec applications aux mesures de radioactivité 778
Scholtz, M. — Manuel de chimie pharmaceutique:
I. — Partie inorganique 664
Séverin, J. — Toute la chimie minérale par l'électricité 664
Sidgwick, N.-V. — La Chimie organique de l'azote. 490
Simon, O. — Manuel de laboratoire pour l'industrie des parfums. . . . 664
Soddy, F. — La nature du Radium. 202
Sommerfeldt, E. — Les groupements cristallins 490
Stähler, A. — Introduction à la chimie inorganique 490
Thompson, M. de K. — Electrochimie appliquée 664
Thorpe, Sir Edward. — Histoire de la Chimie 490
Treadwell, F.-P. — Chimie analytique. 490
Urbain, G. — Introduction à l'étude de la spectrochimie 778
Vogel, G.-H. — L'acétylène : propriétés, fabrication, emploi 778
Walden, P. — Les théories de la dissolution envisagées au point de vue historique 491
Waals, van der, J.-D. — L'équation d'état 778
Weston, F.-E. — Manuel pratique d'analyse organique 664
Woker, G. — La catalyse; son rôle en chimie analytique. 491
Zenneck, J. — L'utilisation de l'azote atmosphérique au moyen de l'arc électrique 491

SOCIÉTÉ DE CHIMIE-PHYSIQUE DE PARIS

Communications.

Bauer et Moulin. — Le bleu du ciel et la constante d'Avogadro 198
Baume, G. — Courbes de fusibilité des mélanges gazeux aux basses températures 770
Briner, E. — Réactions chimiques dans les systèmes gazeux fortement comprimés. 771
Broglie, de et Brizard. — Phosphorescence et ionisation du gaz ambiant par le sulfate de quinine. 657
Bruninghaus, L. — Sur la loi de Stokes et sur une relation générale entre l'absorption et la phosphorescence. 773
Cardoso, E. — Contribution à l'étude de l'état critique 769
Dubrisay, M. — Etude sur la loi d'action des masses. 477
Feytis, Mlle E. — Etude magnétique de quelques sels solides. — Rôle de l'eau de cristallisation. 773
Fouard, E. — L'osmométrie des solutions salines est en désaccord avec la théorie d'Arrhénius 774
Guye, Ph.-A. — Sur l'organisation des travaux de recherches dans les laboratoires de chimie-physique. 772
Henri, Victor. — Action de la température sur la vitesse de réaction diastasique 656

Digitized by Google

Pages.
Jolibois, M. -- Sur les transformations allotropiques du phosphore . . . 653
Jolibois, P. — Sur les variétés allotropiques et sur le point de fusion de l'arsenic 772
Marcelin, R. — La mécanique des phénomènes irréversibles à partir des données thermodynamiques 476
Menschutkin, B.-N. — Etude du système propyl-benzène-trichlorure d'antimoine. 475
Prud'homme, M. — Sur la solubilité des sels difficilement solubles . . . 475
Salles, M. — Diffusion des ions gazeux. 481
Urbain, G. — Sur le celtium 479
Urbain, G. et Scal. — Sur les systèmes monovariants qui admettent une phase gazeuse 479
Urbain, G. — Sur quelques objections faites récemment par M. A. Colson à la théorie des ions 657

INDEX DES PÉRIODIQUES

Stœchiométrie : pages 203, 492, 665, 779.
Electrochimie : pages 208, 496, 674, 785.
Thermochimie : pages 210, 497, 676, 786.
Radiochimie : pages 210, 497, 677, 787.
Photochimie : pages 211, 498, 679, 788.
Mécanique chimique : pages 212, 498, 680, 789.

Table des poids atomiques pour 1912 794
Liste des abréviations de l'index des périodiques. 800

NÉCROLOGIES

Julius Wilhelm Bruhl 502
Jacobus-Hendricus van't Hoff 503
Walters-Victor Spring 798

ERRATA

Mémoire Schwers 197

Fin du tome IX.

Digitized by Google

INDEX DES PÉRIODIQUES

Liste des abréviations adoptées pour désigner les périodiques revisés.

A. . . . . Liebig's Annalen der Chemie.
A. A. L. . . . . Memorie della Ac. Reale dei Lincei. Rome.
A. ch. . . . . Annales de Chimie et de Physique. Paris.
Am. . . . . American chemical Journal. Baltimore.
A. Mines. . . . Annales des mines. Paris.
Am. J. Sc. . . . (Sillimans) American Journal of Science. New-Haven, Conn.
Am. Soc. . . . . Journal of the American chemical Society.
Amst. . . . . Proceedings (Académie des Sciences). Amsterdam.
Arch. Gen. . . . Archives des Sciences physiques et naturelles. Genève.
Arch. Néerl. . . Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles. La Haye.
Arch. Pharm. . . Archiven der Pharmacie.
Arch. Teyl. . . . Archives du Musée Teyler. Haarlem.
B. . . . . Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.
Bl. . . . . Bulletin de la Société chimique de France Paris.
Bl. Ac. Belg. . . Bulletin de l'Académie des Sciences de Belgique. Bruxelles.
Bl. Belg. . . . . Bulletin de la Société chim. de Belgique. Bruxelles.
Ch. N. . . . . Chemical News. Londres.
Cim. . . . . Nuovo Cimento. Pise.
C. R. . . . . Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Paris.
El. ch. Z. . . . Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
Faraday. . . . . Transactions of the Faraday Society. Londres.
Franklin. . . . Journal of the Franklin Institut. Philadelphie
Fr. . . . . Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.
G. . . . . Gazetta chimica Italiana. Rome.
Gött. N. . . . . Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften. Göttingen.
H. . . . . Hope-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie. Strassbourg.
Jahrb. St. . . . Jahrbuch der Radioaktivität (Stark).
J. Ch. phys. . . Journal de Chimie physique. Genève-Paris.
J. Ph. . . . . Journal de Physique. Paris.
J. ph. Ch. . . . Journal of physical Chemistry. Ithaca.
J. pr. . . . . Journal für praktische Chemie. Leipzig.
Mem. . . . . Mémorial des Poudres et Salpêtres. Paris.
Met. . . . . Metallurgie. Aachen.
Met. Ch. Eng. . . Metallurgical and Chemical Engineering. New-York.
M. . . . . Monatshefte für Chemie. Vienne.
M. S. . . . . Moniteur scientifique du Dr Quesneville. Paris.
Ph. Mag. . . . . Philosophical Magazine. Londres.
Ph. Rev. . . . . Physical Review. Lancaster, Pa.
Ph. Z. . . . . Physikalische Zeitschrift.
Pr. R. Soc. . . . Proceedings of the Royal Society. Londres.
R. . . . . Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Ra. . . . . Radium. Paris.
R. A. L. . . . . Rendiconti. Acad. d. Lincei. Rome.
Rev. . . . . Revue générale de chimie pure et appliquée. Paris.
Rev. Mét. . . . Revue de Métallurgie. Paris.
Soc. . . . . Journal of the chemical Society. Londres.
Tr Am. El. Ch. Soc. Transactions of the American Electrochal. Soc. Philadelphie.
Tr. R. Soc. . . . Philosophical Transactions of the Royal Society. Londres.
W. . . . . Annalen der Physik (Wiedemann-Drude). Dresde.
Z an. Ch. . . . Zeitschrift für anorganische Chemie. Leipzig.
Z. ang. . . . Zeitschrift für angewandte Chemie. Berlin.
Z. El. ch. . . . Zeitschrift für Elektrochemie (Bunsen Gesellschaft). Halle-a-S.
Z. Koll. . . . . Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Dresde.
Z. Kr. . . . . Zeitschrift für Krystallographie. Leipzig.
Z. ph. Ch. . . . Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig.
Z w. Phot. . . . Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie. Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

RENEWED BOOKS ARE SUBJECT TO IMMEDIATE
RECALL

LIBRARY, UNIVERSITY OF CALIFORNIA, DAVIS

Book Slip—50m-8,'66(G5530s4)458

Digitized by Google